

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE HAVUÇ ATIKLARIYLA BAZI AĞIR METALLERİN  
SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep KORKUT**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**MAYIS 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE HAVUÇ ATIKLARIYLA BAZI AĞIR METALLERİN  
SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep KORKUT  
(509121036)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR**

**MAYIS 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121036 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Zeynep KORKUT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MODİFİYE HAVUÇ ATIKLARIYLA BAZI AĞIR METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Yrd. Doç Dr Ferah ÇALIŞIR**      .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Süleyman AKMAN**      .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU**      .....  
Trakya Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **5 Mayıs 2014**  
**Savunma Tarihi :**      **30 Mayıs 2014**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yardımcı olan, desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR 'a, deneysel çalışmalarım süresince bana laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN' a ve ayrıca bana yardımını esirgemeyen Özlem ÇAKI KALE' ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte beni motive eden, bana yardımcı ve destek olan başta Hayriye Ecem YELKENCİ olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca olduğu gibi yüksek lisans sürecimde de her zaman yanımda olan, benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bana güç veren aileme çok teşekkür ederim.

Mayıs 2014

Zeynep Korkut  
Kimyager





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ .....	3
2.1. Tarihçe.....	3
2.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	3
2.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi.....	5
2.3.1. Doğal hat genişlemesi .....	5
2.3.2. Doppler genişlemesi.....	6
2.3.3. Basınç genişlemesi .....	7
2.3.4. İnce yapı genişlemesi .....	7
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi .....	7
2.4.1. Işık kaynakları .....	8
2.4.1.1. Oyuk katot lambaları.....	8
2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	9
2.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar.....	10
2.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları.....	10
2.4.2. Atomlaştırıcılar .....	11
2.4.2.1. Alev atomlaştırma .....	11
2.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırma .....	15
2.4.3. Monokromatörler .....	16
2.4.4. Detektörler.....	16
2.5. AAS’ de Kantitatif Analiz.....	17
2.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi .....	17
2.5.2. Standart ekleme yöntemi.....	18
2.6. AAS’ de Görülen Girişimler ve Önlenmesi .....	18
2.6.1. Spektral girişimler ve önlenmesi.....	18
2.6.1.1. Çift hat yöntemi .....	19
2.6.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi.....	19
2.6.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi .....	19
2.6.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi.....	20
2.6.2. Spektral olmayan girişimler ve önlenmesi.....	20
3. METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	23
3.1. Bakır.....	24

3.1.1. Genel özellikleri ve kullanım alanları .....	24
3.1.2. Çevreye ve insan sağlığına etkileri .....	24
3.2. Mangan .....	25
3.2.1. Genel özellikleri ve kullanım alanları .....	25
3.2.2. Çevre ve insan sağlığına etkileri .....	25
3.3. Nikel .....	26
3.3.1. Genel özellikleri ve kullanım alanları .....	26
3.3.2. Çevreye ve insan sağlığına etkileri .....	26
3.4. Kadmiyum .....	27
3.4.1. Genel özellikleri ve kullanım alanları .....	27
3.4.2. Çevre ve insan sağlığına etkileri .....	27
<b>4. HAVUÇ HAKKINDA GENEL BİLGİ .....</b>	<b>29</b>
4.1. Havucun Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	29
4.2. Kimyasal Kompozisyonu .....	29
4.3. Kullanım Alanları .....	30
<b>5. ADSORPSİYON .....</b>	<b>31</b>
5.1. Adsorpsiyon Tanımı .....	31
5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	32
5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	32
5.1.3. Değişim adsorpsiyonu .....	32
5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	33
5.2.1. Adsorbent yüzey alanı .....	33
5.2.2. Adsorbent çözünürlüğü .....	33
5.2.3. Karıştırma hızı .....	33
5.2.4. Çözelti pH'ı .....	34
5.2.5. Sıcaklık .....	34
5.2.6. Yarışan iyonların varlığının etkisi .....	34
5.2.7. Temas süresinin etkisi .....	34
5.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	35
5.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	35
5.4.1. Freundlich izotermi .....	35
5.4.2. Langmuir izotermi .....	36
5.5. Adsorpsiyon Literatür Özetleri .....	37
<b>6. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>41</b>
6.1. Kullanılan Kimyasallar .....	41
6.2. Kullanılan Cihazlar .....	41
6.3. Deneyin Yapılışı .....	42
6.3.1. Havuç atıklarının hazırlanması .....	42
6.3.2. Havuç atıklarının modifikasyonu .....	42
6.3.3. Metal iyonlarının modifiye edilmiş havuç atıklarıyla uzaklaştırılması .....	43
6.3.3.1. pH'ın etkisi .....	43
6.3.3.2. Temas süresinin etkisi .....	43
6.3.3.3. Adsorbent miktarının etkisi .....	44
6.3.3.4. Metal iyon konsantrasyonunun etkisi .....	44
<b>7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>45</b>
7.1. Havuç Atıklarının FTIR Spektrometri ile Analizi .....	45
7.2. Deneysel Şartların Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	46
7.2.1. Modifikasyonun etkisi .....	46
7.2.2. pH etkisi .....	47
7.2.3. Temas süresinin etkisi .....	47
7.2.4. Adsorbent miktarının etkisi .....	48

7.2.5. Metal iyon konsantrasyonunun etkisi.....	48
7.3. İzoterm İncelemeleri .....	49
7.4. Tartışma.....	53
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>59</b>



## **KISALTMALAR**

<b>AAS</b>	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
<b>FAAS</b>	: Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
<b>GFAAS</b>	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>LOD</b>	: Tespit Sınırı (Limit of Detection)
<b>LOQ</b>	: Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>Cd</b>	: Kadmiyum
<b>ppm</b>	: Milyonda bir birim (Parts per million)
<b>ppb</b>	: Milyarda bir birim (Parts per billion)
<b>IPA</b>	: İzopropil Alkol
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
<b>PVC</b>	: Poli vinil klorür
<b>MPTES</b>	: Merkaptopropiltrimethoxysilan



## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 2.1:</b> Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri. ....	13
<b>Çizelge 6.1:</b> Kullanılan AAS koşulları .....	42
<b>Çizelge 7.1:</b> İzoterm sabitleri ve korelasyon sayıları.....	52
<b>Çizelge 7.2:</b> Langmuir denkleminde hesaplanan $R_L$ değerleri .....	52





## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Lambert beer yasasının şematik gösterimi. ....	4
Şekil 2.2: Tek ve çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi. ....	8
Şekil 2.3: Oyuk katot lambasının yapısı. ....	9
Şekil 2.4: Elektrotsuz boşalım lambasının şematik gösterimi. ....	10
Şekil 2.5: Genel bir alev atomlaştırıcı. ....	11
Şekil 2.6: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler. ....	12
Şekil 2.7: Ön karıştırmasız yakıcı. ....	14
Şekil 2.8: Ön Karıştırılmalı Yakıcı. ....	14
Şekil 4.1: $\beta$ -karoten yapısı. ....	30
Şekil 5.1: Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi. ....	31
Şekil 5.2: Sorpsiyonun şematik gösterimi. ....	31
Şekil 7.1: Ham havuç atıklarının FTIR spektrumu. ....	45
Şekil 7.2: Modifiye havuç atıklarının FTIR spektrumu. ....	45
Şekil 7.3: Ham havuç (A) ve modifiye havuç (B) için FTIR spektrumları. ....	46
Şekil 7.4: Metal adsorpsiyonuna pH etkisi. ....	47
Şekil 7.5: Metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. ....	47
Şekil 7.6: Metal adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi. ....	48
Şekil 7.7: Metal konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi. ....	49
Şekil 7.8: Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi. ....	49
Şekil 7.9: Kadmiyum için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi. ....	50
Şekil 7.10: Mangan için Langmuir adsorpsiyon izotermi. ....	50
Şekil 7.11: Nikel için Langmuir adsorpsiyon izotermi. ....	50
Şekil 7.12: Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	51
Şekil 7.13: Kadmiyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	51
Şekil 7.14: Mangan için Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	51
Şekil 7.15: Nikel için Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	52



## MODİFİYE HAVUÇ ATIKLARIYLA BAZI AĞIR METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

### ÖZET

Sanayinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Ağır metallerin önemli bir kirleticisi grubu oluşturdukları bilinmektedir. Toprakta ve atık sularda bulunan ağır metaller hem insanlar hem de diğer canlılar için oldukça zehirli elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin yarattıkları çevre tehlikesi ve zehirli etkileri nedeniyle uzaklaştırılması insan sağlığı açısından çok önemlidir. Ağır metallerin gerek endüstriyel atık sulardan ve gerekse ağır metal ile kirlenmiş/kirletilmiş çevresel su kaynaklarından uzaklaştırılmasında çöktürme, iyon değişimi, koagülasyon, kompleksleştirme, ters osmoz, elektrodializ ve çözücü ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemlerin; iyonların tamamının giderilememesi, yüksek kirlilik düzeylerinde etkin olamamaları, yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları vardır. Son yıllarda atık sulardan ağır metal uzaklaştırılmasında mevcut pahalı metodların yerini alan adsorpsiyon yöntemi ise; kullanılan adsorbanın ucuz ve bol miktarlarda bulunabilmesi, hızlı sonuç vermesi, tekrarlanabilirliği ve kolay uygulanabilirliği ile en çok tercih edilen yöntemlerden birisi olmuştur. Tüketim hızının giderek arttığı dünyada, özellikle tarımsal kökenli atıkların, ağır metal uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. Son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalar, muz kabuğu, ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu, portakal kabuğu gibi tarımsal kökenli atıkların organik ve inorganik bir takım kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılmasında önemli rol oynadıklarını göstermiştir.

Bu çalışmada, bakır, mangan, nikel ve kadmiyum metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla havuç atıkları adsorbent olarak seçildi. Havuç atıkları sitrik asit ve okzalik asit ile modifiye edilerek, metal iyonlarını uzaklaştırma kapasiteleri incelendi. Batch ( çalkalama) yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş havuç atıklarına metallerin adsorpsiyonu; pH, temas süresi, adsorbent miktarı ve metal iyon konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak incelendi. Süzüntüde kalan metal iyonu konsantrasyonları atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevinin kullanıldığı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi. Optimum değerler pH 5, temas süresi 60 dakika, adsorbent miktarı 0,5 gram olarak bulundu. Modifiye havuç atıkları kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Cd(II) metallerinin adsorpsiyonu 0,5 gram adsorbent miktarı için sırasıyla %99,5, %84,4, %89,9 ve %98,0 olarak saptanmıştır. Metal iyonlarının  $Cu^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > Mn^{+2}$  sırasında adsorplandığı gözlemlendi.

Modifiye havuç atıklarının yapısını aydınlatmak amacıyla Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometri ile analizleri yapıldı. Ham havuç atıklarının IR spektrumlarına bakıldığında  $3336\text{ cm}^{-1}$  de yayvan O-H gerilme bantları ve  $2924\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H gerilme bantları gözlemlenmiştir. Ayrıca  $1600-1400\text{ cm}^{-1}$  civarında alifatik C=C gerilme titreşimlerine ait bantlar gözlemlenmiştir.  $1370-1144\text{ cm}^{-1}$  civarında C-H

eğilme titreşimleri ve  $1020\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O titreşim bantları gözlemlenmiştir. Sitrik asit ile modifiye edilmiş havuçta ise, benzer titreşim bantları gözlenmekle birlikte modifikasyonun gerçekleştiğini ortaya koyan karakterize pikler de gözlemlenmiştir. Sitrik asit yapısına ait karboksilli asit gruplarının havuçtaki -OH gruplarıyla esterleşme tepkimesine girerek  $1727\text{ cm}^{-1}$ 'de -COOR gerilme bantları oluştuğunu görülmüştür. Modifiye havuçtaki -OH gerilme bantları daha yüksek frekansa kaymıştır. Bu da karbonil gruplarıyla hidrojen bağları oluşturan -OH gerilmelerinden kaynaklanıyor olabilir. Hidrojen bağının etkisi modifikasyonla daha da belirgin hale gelmiştir.

Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. Adsorpsiyon çalışmaları ile Freundlich İzoterm modelinin Langmuir izoterm modeline göre daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Cu(II), Mn(II), Cd(II) ve Ni(II) için izoterm verilerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $9.61\text{ mg/g}$ ,  $12.74\text{ mg/g}$ ,  $11.06\text{ mg/g}$  and  $8.67\text{ mg/g}$  olarak bulunmuştur.

Gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel metot körüne, geliştirilen yöntem uygulandı. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD)  $N=10$  ve  $3\sigma$  olarak Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) için sırasıyla  $8,2\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $18,3\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $2,8\text{ }\mu\text{g/L}$  ve  $13,7\text{ }\mu\text{g/L}$ 'dir. Tayin sınırı (LOQ) ise  $10\sigma$  alınarak sırasıyla  $27,4\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $61,1\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $9,4\text{ }\mu\text{g/L}$  ve  $45,7\text{ }\mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde modifiye havuç atıklarının, metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

## **REMOVAL OF SOME HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MODIFIED CARROT PEEL**

### **SUMMARY**

Heavy metal pollution is one of the most important environmental problems today because of the growing industrial activities and discharging wastes containing heavy metals from various industries, such as electrolysis, metallurgy, metal surface treating, surface finishing industry, photography, fuel production, electronic, electroplating, atomic energy installation, mining, milling, and battery industry etc.

Heavy metals are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms. They are highly toxic even at very low concentrations. Their presences in soils and waters have been responsible for several health problems with living organisms and human beings. Toxic metal ions can cause adverse health effects and physical discomfort. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions is very important because of their hazardous effects on environment and many life forms.

To remove heavy metal ions from aqueous solutions, some conventional methods have been suggested, such as filtration, chemical precipitation, ion exchange, reverse osmosis, complexation, electrochemical treatment, electrolysis, membrane technologies, evaporation etc. Most of the methods have low efficiency and high operation costs for removing heavy metals from effluents at low concentrations.

The search for new methods leads to adsorption which one of the easiest and cost effective in removing heavy metal ions. Many research works have been done recently to find the potential of using various alternative adsorbents employed by industrial by-product, natural material, or modified polymers in the treatment of heavy metal contaminated wastewater.

Adsorption is the forces of attraction exist between adsorbate and adsorbent. These forces of attraction can be due to Vander Waal forces of attraction which are weak forces or due to chemical bond which are strong forces of attraction. On the basis of type of forces of attraction existing between adsorbate and adsorbent, adsorption can be classified into two types: Physical adsorption or chemical adsorption. When the force of attraction existing between adsorbate and adsorbent are weak Vander Waal forces of attraction, the process is called physical adsorption or physisorption. In chemical adsorption or chemisorption, the forces of attraction between the adsorbate and the adsorbent are very strong; the molecules of adsorbate form chemical bonds with the molecules of the adsorbent present in the surface. Besides physical and chemical adsorption, biosorption has gained great attention for removal of heavy metals in recent years. Biosorption is a physiochemical process that occurs naturally in certain biomass which allows it to bind contaminants onto its cellular structure.

Biosorption is based on metal binding capacities of various biological materials. It is considered to be a fast physical or chemical process. According to literature, biosorption can be divided into two main processes: adsorption of the ions on cell surface and bioaccumulation within the cell.

Biosorption has many advantages like low cost, high efficiency of metal removal from dilute solution, minimization of toxic sludge, no additional nutrient requirement, regeneration of biosorbent and the possibility of metal recovery. For the removal of heavy metal ions, biosorption may provide an attractive alternative to conventional methods.

There has been a significant increase in the studies focused on biosorption. In literature, most studies on the biosorption of heavy metal ions directed to optimization of biosorption parameters to obtain the highest adsorption capacity and some of them are related with the biosorption mechanism.

Many types of biomass have been reported to have high removal capacities for heavy metals. Living or dead biomass, agricultural waste or industrial by-products can be used as low cost biosorbents. If an adsorbent is widely available in nature or is a by-product or waste material from another industry, it can be named as a low cost adsorbent. In different studies, so many kind of biomass have been used as biosorbents such as citrus pectin, potato peel waste, straw, tree bark, peat moss, hazelnut shells, sugarcane bagasse, rice husk, oil palm shell, coconut shell, coconut husk.

A solid material should have some properties such as; good mechanical resistance and thermal stability, large surface area, high particle size, low pH range, low blank values, little/ none contamination and loss of matter.

The objective of this study is to develop inexpensive and effective biosorbent that is easily available in large quantities and feasible economically for removal of heavy metal ions in solution. For this purpose, carrot peel is tested during this study for the biosorption of copper, cadmium, manganese and nickel metal ions in single and multiple metal solutions under controlled experimental conditions.

A series of carrot peel biosorbents were prepared by different chemical modifications. Sodium hydroxide, citric acid and oxalic acid were used for modification processes. Citric acid modified carrot peel was chosen as an adsorbent for this study. Carrot peel was stirred in 20% aqueous isopropyl alcohol for about 24 hours at room temperature. The sample was filtered, repeatedly washed with deionized water until it had no color in the filtrate, and then dried in an oven at 60 °C for 8 hours. This sample was stirred with 0.1 mol/L NaOH (10% w/v) for 1 hour at room temperature, then filtered, dried at 60 °C for 8 hours and washed with distilled water to neutral pH. After this step, carrot peel was mixed with 0.6 mol/L citric acid and stirred for 2 hours at 80 °C. The acid/peel slurry was filtered then washed with distilled water until the pH was neutral and dried at 60 °C for 8 hours. The effects of chemical modification methods on the adsorption capacity have been investigated. Changes of the surface properties were characterized using the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Maximum adsorption capacities were obtained by modification with citric acid.

A batch adsorption system was applied to study the adsorption of metal ions from aqueous solutions by citric acid modified carrot peel. For this purpose, the effects of

solution pH, contact time, metal ion concentrations, and sorbent dosage were studied in batch experiments. Solution pH has been reported to be the most important variable governing the adsorption of metal ions by the sorbent. pH affects both the solubility of metal ions and the ionization states of functional groups, such as carboxyl and hydroxyl. In order to establish how pH affects metal ion sorption onto modified carrot peel, batch equilibrium studies were conducted at different initial pH values. The effects of pH ranging from 2.0 to 7.0, contact time ranging from 30 min to 180 min and initial metal concentration ranging from 1 mg/L to 30 mg/L on the removal of metal ions were studied.

Biosorbent dose is simply optimized by varying the amount of adsorbent in contact with a given volume of aqueous solution, and then, the capacity of the adsorbent for the pollutant and percentage removal with changing adsorbent dose is determined. The adsorbent dose that corresponds with the highest percentage heavy metal removal is considered to be the optimum dose for the particular adsorbent. Results show that adsorption of metal ions is pH-dependent and the best results are obtained at pH = 5.0. The heavy metal removal efficiencies were 99.5% for copper, 84.4% for manganese, 89.9% for nickel and 98.0% for cadmium.

Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe the isotherms and isotherm constants. These models are based on monolayer adsorption of solute and applied for single solute systems. The maximum metal adsorption capacities were calculated from Langmuir and Freundlich adsorption data. Adsorption data showed that the Freundlich adsorption model is fitted better than Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities for Cu(II), Mn(II), Cd(II) and Ni(II) were 9.61 mg/g, 12.74 mg/g, 11.06 mg/g and 8.67 mg/g, respectively.

Changes of the surface properties of modified carrot peel were examined by the Fourier Transformed Infrared Spectroscopic analysis. FTIR spectra showed that the principal functional sites taking part in the sorption process included carboxyl and hydroxyl groups. For this purpose, IR spectrums of carrot peel and modified carrot peel were analyzed. In the IR spectra of carrot peel, some functional peaks are observed such as those wave number  $3336\text{ cm}^{-1}$  for  $-\text{OH}$ ,  $2924\text{ cm}^{-1}$  for aliphatic  $-\text{CH}$ ,  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{C}=\text{C}$ ,  $1370\text{-}1144\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{C-H}$  bending and  $1020\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{C-O}$  vibration. In the IR spectra of modified carrot peel, some peaks shifted a little, such as  $-\text{OH}$  stretching and  $-\text{COO}$  stretching.

After optimizing the method, it was applied to 10 parallel blank samples to determine limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ). The limit of detection ( $3\sigma$ ,  $N=10$ ) values for Cu, Ni, Cd and Mn were  $8.2\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $18.3\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $2.8\text{ }\mu\text{g/L}$  and  $13.7\text{ }\mu\text{g/L}$  and the limit of quantification ( $10\sigma$ ,  $N=10$ ) were  $2.4\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $61.1\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $9.4\text{ }\mu\text{g/L}$  and  $45.7\text{ }\mu\text{g/L}$  respectively.

Results showed that the carrot peel could be an effective and environmentally friendly adsorbent to remove the metal ions from aqueous solutions.





## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanoğlu yeryüzünde yaşamaya başladığı zamandan günümüze kadar çevre ile sürekli olarak etkileşim içinde bulunmuştur. Son iki yüzyılda yeryüzünde gözle görülür düzeyde değişikliklere neden olsa da; bu etkileşimde çoğunlukla olumsuz olarak etkilenen kendisi olmuştur. Yüzyıllardır yaşanan teknolojik gelişmeler, hastalık karakterlerinde ortaya çıkan değişimler ve tıp ve diğer bilim alanlarında elde edilen bilgiler günümüzde birçok fiziksel ve kimyasal etkenin hastalıklarla olan somut ilişkisinin net bir şekilde tanımlanmasını sağlamıştır. Metallerin, özellikle de ağır metallerin yarattığı sağlık problemlerinin çoğu ileri derecede tanı ve tedavi olanakları gerektiren kronik hastalıklar ya da kanserlerdir. Yerkabuğunda, okyanuslarda ve atmosferde 92 ve ayrıca 22 kuramsal veya gözlenen element olduğu bilinmekte olup, bunların bir kısmının insan sağlığındaki rolü henüz keşfedilmemiş yüzlerce izotopu bulunmaktadır [1]. Hızlı nüfus artışı, endüstrideki gelişmeler, doğal kaynakları ve insanın varlığını tehdit eden kirlenmeler çevre sorunlarını oluşturarak 20. yüzyılın sonlarına doğru birçok problemi de beraberinde getirmiştir. Çevre sorunlarının insanlığın ve dünyanın geleceğini tehlikeye düşürdüğü bilinmektedir [2]. Ağır metalleri doğaya yayılımında en önemli etkenler sanayi kuruluşlarıdır. Atık sularındaki ağır metallerin bir kısmı arıtma çamurunda bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ile içme ve kullanma sularına ve diğer besin kaynaklarına ulaşabilirler. Havaya, toprağa ve suya karışan metaller bitkiler ve hayvanlar üzerinden besin zinciri ile insanlar üzerine ulaşmaktadır. Bunun dışında sular ya da aerosol olarak toz şeklinde de insanları etkilemektedir. Ağır metallerin en göze çarpan özellikleri arasında vücuttan atılmadıkları ve çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) biriktikleri gözlenir. Vücutta bulunan metal konsantrasyonları eşik değerleri aştığı andan itibaren zararlı etkileri gözlenmeye başlar. Ancak etkileri konsantrasyonları yanında, metal iyonunun yapısına, çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değerine bağlıdır. Metaller insan vücuduna solunum yolu, ağız yolu ve deri yolu ile girebilirler. Girdikleri yol aynı zamanda

yarattıkları etkileri de yönlendirmektedir. Toksik etkilerini fizyolojik fonksiyonlar için gerekli olan bir veya daha fazla reaktif gruplarla birleşerek açığa çıkarırlar [3].

Atık sulardan ağır metal giderilmesinde günümüzde kullanılan birçok yöntem vardır. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılanlar; çöktürme, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ile metallerin atık sulardan giderilmesi işlemi uygun bir yöntem olup, günümüzde gitgide arıtım yöntemleri arasında önemi artmaktadır. Bu amaçla kullanılan adsorbent tipleri için de önemi artmakla birlikte, alternatif oluşturabilecek adsorbentler de araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, modifiye havuç posası atığı kullanılarak metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Havuç posası atıklarının modifikasyonu için oksalik asit ve sitrik asit ile havuç atıklarının farklı modifikasyonları hazırlanarak denenmiş ve bakır, mangan, nikel, kadmiyum metal iyonlarının adsorpsiyonu batch (çalkalama) metodu uygulanarak yapılmıştır. Farklı modifikasyonların yüzde adsorpsiyon verimleri incelendiğinde modifikasyon tipi olarak sitrik asit ile modifikasyonu seçilmiş ve bu modifiye havuç atıklarının metalleri adsorplama özellikleri, pH, adsorbent miktarı, temas süresi ve metal iyon konsantrasyonları gibi parametrelere bağlı olarak incelenmiş ve deneyler yapılarak sonuçlar elde edilmiştir.

## 2.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

### 2.1 Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Kuramsal temellere 19. yüzyıldan beri bilinmesine rağmen, özellikle eser miktardaki metallerin kantitatif analizleri için çok güçlü bir yöntem haline gelmesi 1955 yılında ilgilenilen elementin kendine özgü dalga boyunda ışımaya yapabilen ışık kaynaklarının bulunmasından sonra mümkün olmuştur [4]. Eser element analizleri için atomik AAS' nin uygun bir yöntem olduğu, sonra Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından ileri sürülmüştür [5]. 1960 itibariyle piyasaya çıkan ilk alette alev, atomlaştırma kaynağı olarak kullanılmıştır. Daha sonralarda da grafit fırınlar atomlaştırma kaynağı olarak kullanılarak atomik absorpsiyon ölçümleri yapılmaya başlanmıştır. Günümüze bakacak olursak analizi yapılacak analitin özelliklerine ve derişimlerine bağlı olan atomlaştırıcılar geliştirilmekte ve kullanılmaktadır [6].

### 2.2 Absorpsiyonun Temel Kuralları

AAS elektromanyetik ışımının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Eğer  $h\nu$  enerjili bir foton atom tarafından absorpslanırsa, temel seviyesindeki elektron uyarılır ve enerjisi daha büyük uyarılmış seviyeye geçiş yapar. Bunu Planck eşitliği ile tanımlayacak olursak;

$$\Delta E = E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

$E_i$ : Uyarılmış seviyenin enerjisi

$E_0$ : Temel seviyenin enerjisi

$h$ : Planck sabiti

$\nu$ : Absorplanan ışının frekansı

c: Işık hızı

$\lambda$ : Absorplanan ışının boyu

Bu eşitliğe göre bir atomun absorpsiyon yapabilmesi için temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit ya da ondan daha büyük bir ışın gönderilmesi gerekir. Lambert, 1760 yılında homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının, ışının geçtiği tabakanın kalınlığına bağlı olduğunu, bununla birlikte ortamı terk eden ışın şiddetinin gelen ışın şiddetine oranının şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur.

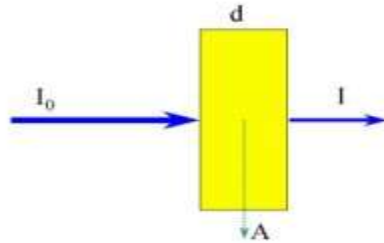
$$I=I_0.e^{-xd} \quad (2.2)$$

x, burada ışın absorplanmasının bir ölçüsüdür ve absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır. Konsantrasyon ile doğru orantılıdır.

$$x=k.c \quad (2.3)$$

k: orantı sabiti

Lambert Yasası, Beer tarafından günümüzde kullanıldığı şekline dönüştürülmüştür ve Lambert-Beer yasası olarak bilinmektedir ve AAS' nin temelini oluşturur [7]. Şekil 2.1' de Lambert Beer yasası şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.1:** Lambert beer yasasının şematik gösterimi.

$$A=\log I_0/I=k.c.d \quad (2.4)$$

A: Absorbans

$I_0$ : Gelen ışığın şiddeti

I: Ortamı terk eden ışığın şiddeti

k: Absorpsiyon katsayısı (absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır).

c: Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d: Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı şeklinde ifade edilir.

### 2.3 Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Planck eşitliğine göre (2.1) bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yan temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir [8].

Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyonları ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Doğal hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

#### 2.3.1 Doğal hat genişlemesi

Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp  $E_1-E_2$  geçişine ait enerji seviyeleri  $\Delta E_1$  ve  $\Delta E_2$  gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı ( $\Delta E_1 + \Delta E_2$ ) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kanununa göre;  $E_1$  ve  $E_2$  seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen  $\Delta E_1$  ve  $\Delta E_2$  değerleri, atomlarının  $E_1-E_2$  seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan  $\Delta t_1$  ve  $\Delta t_2$  ye;

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = h/2\pi \quad (2.5)$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = h/2\pi \quad (2.6)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir.  $E_1$  ve  $E_2$  arasındaki geçiş için tabii hat genişliği (veya toplam belirsizlik);

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (2.7)$$

$$\Delta v_N = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi  $\Delta t_1$  süresi sonsuzdur. Bu durumda;

$$\Delta v_N = (1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (2.9)$$

olur. (2.9) eşitliğine göre  $E_1-E_2$  geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği  $10^{-5}$  nm mertebesinde ve diğer etkenlerin yanında oldukça küçüktür.

### 2.3.2 Doppler genişlemesi

Atomların ışık kaynağına doğru veya ışık kaynağından aksi yönde doğru ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Işık kaynağına doğru hareket eden atomlar daha uzun dalga boylarını absorblarken ışık kaynağının aksi yönde hareket eden atomlar daha kısa dalga boylarını absorblar. Bu Doppler etkisi olarak bilinir. Doppler etkisine bağlı hat genişlemesi, sıcaklığın bir fonksiyonu olan atomların hız dağılımına bağlıdır. Doppler etkisi emisyon hatlarının da genişlemesine sebep olur. Detektöre doğru hareket eden uyarılmış atomlar daha kısa dalga boylarına, detektörün aksi yönüne hareket edenlerde daha uzun dalga boylarına kayarlar. Eğer  $v_0$  frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru  $v$  hızıyla (ışın kaynağına doğru  $-v$  hızıyla) hareket ederlerse, Doppler kuralına göre  $v_0$  yerine  $\Delta v_d$  kadar kayma yaparak  $v_D$  frekansında absorblarlar. Doppler yarı genişliği;

$$\Delta v_d = 2 v_0/c (2 \ln 2) RT/M)^{1/2} \quad (2.10)$$

$$\Delta v_d = 7,16 \times 10^{-6} v_0 (T/M)^{1/2} \quad (2.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M: Absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T: Mutlak sıcaklık

c: Işın hızı

### **2.3.3 Basınç genişlemesi**

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmasıdır. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplayan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

### **2.3.4 İnce yapı genişlemesi**

Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır. Çekirdek spin momentiyile elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılr [9].

## **2.4 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi**

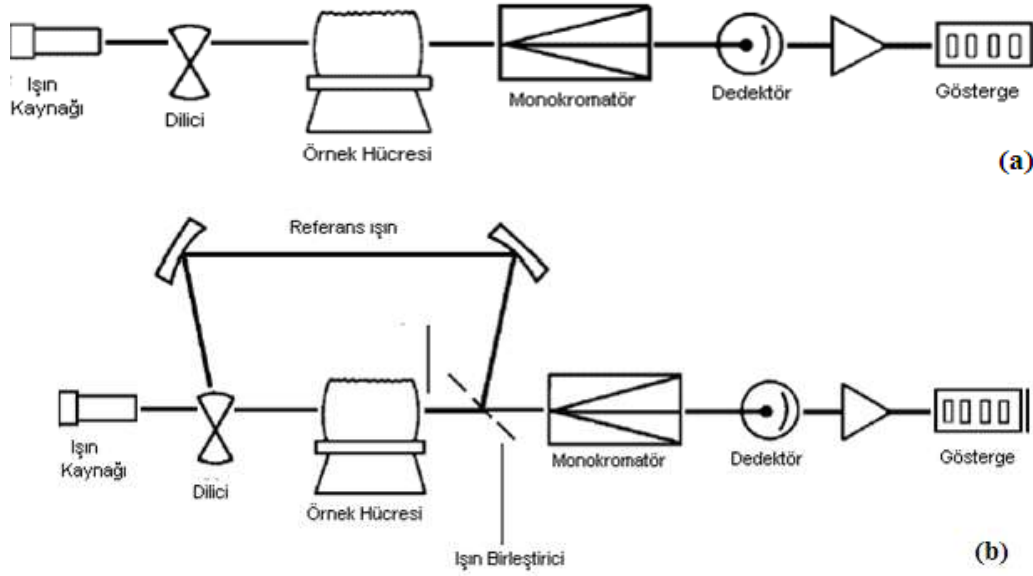
AAS, temel halde bulunan analiz edilecek elementin atomları üzerine absorpsiyon yapacağı spesifik dalga boyunda ışın gönderilerek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesine dayanır.

AAS' nin bileşenleri;

- 1) Işın Kaynağı
- 2) Atomlaştırıcı
- 3) Monokromatör
- 4) Dedektör
- 5) Gösterge

Işın kaynağı, analiz elementinin absorpsiyon yapacağı spesifik dalga boyunda ışın yapan kaynaktır. Atomlaştırıcı örnek içerisindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getirir. Monokromatör, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırır. Detektör, ışın şiddetini ölçer ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Gösterge ise çok sayıda elektronik devrelerden oluşur ve absorpsiyon

sonuçlarını verir [10]. Şekil 2.2’ de tek ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.



**Şekil 2.2:** Tek ve çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi.

Tek ışın yollu cihazlar oyuk katot kaynağı, bir kesici veya pulslu güç kaynağı, atomlaştırıcı ve bir optik ağıdan oluşur. Karanlık akım dedektörün önü kapatılarak sıfırlanır. 100% geçirgenlik ayarı bir tanık çözelti alevde emilirken veya alevsiz atomlaştırıcıda yakılırken yapılır ve geçirgenlik tanık ile numune yer değiştirilerek elde edilir. Çift ışın yollu cihazlarda oyuk katot kaynağından gelen ışının yarısı alevden yarısı dışarıdan geçecek şekilde aynalı bir kesici ile yarılr. Oluşan iki demet sonra birleştirilir ve optik ağı monokromatöre gider. Dedektör olarak fotoçoğaltıcı kullanılır ve dedektörden çıkan sinyal ışını modüle eden kesici ile eş zamanlı çalışan bir yükselticiye gelir. Referans ile numuneden geçen ışınlardan gelen sinyaller burada yükseltilir ve göstergeye gönderilir [8].

#### 2.4.1 Işık kaynakları

AAS’ de ışın kaynaklarının görevi, numunedeki atomların absorplayacağı spesifik dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Burada dikkat edilmesi gereken durum, ışık kaynağı seçilirken elementlerin absorpsiyon hat genişliklerinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları tercih edilmemesi gerektiğidir. Eğer kullanılırsa hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir [11].

AAS’ de kullanılan ışın kaynakları ;

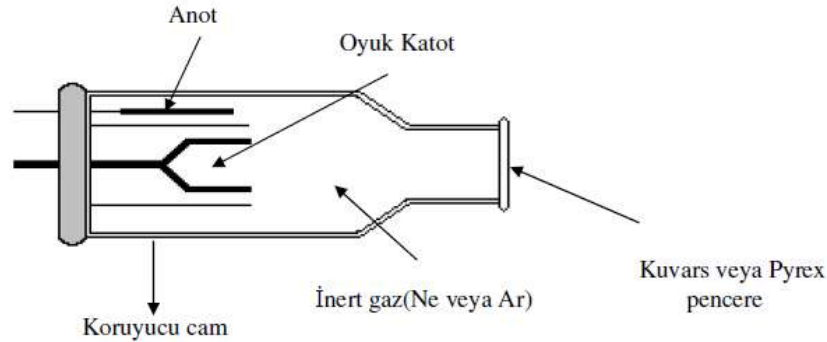


- 1) Oyuk katot lambası
- 2) Elektrotsuz boşalım lambası
- 3) Yüksek ışımalı lambalar
- 4) Sürekli ışın kaynakları

#### 2.4.1.1 Oyuk katot lambaları

En çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır ve dizaynı Paschen' e aittir. AAS' de kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [12].

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan bir başka metalden imal edilir. Elektrotlar arasında 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA' lik bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar [8]. Şekil 2.3' te oyuk katot lambasının yapısı gösterilmiştir.

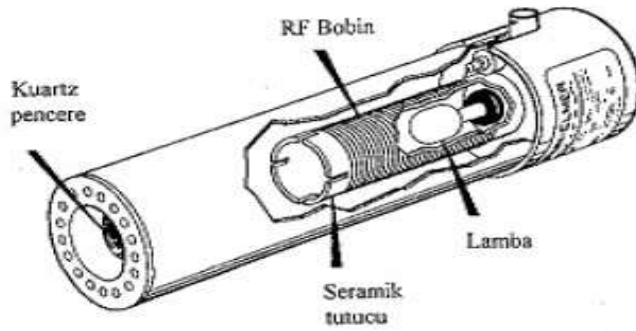


**Şekil 2.3:** Oyuk katot lambasının yapısı.

AAS de analizlerin en büyük dezavantajı her element için ayrı oyuk katot lambası gerektirmesidir. Bu nedenle çoklu oyuk katot lambaları geliştirilmiştir. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlarından, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır [13].

#### 2.4.1.2 Elektrotsuz boşalım lambaları:

Elektrotsuz boşalım lambaları(EDL), atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo çizgi frekansı veya mikrodalga ışının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar [8]. Şekil 2.4' te elektrotsuz boşalım lambasının şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Elektrotsuz boşalım lambasının şematik gösterimi.

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektroskopisinde kullanılır. Şiddeti oyuk katot lambalarından fazladır. Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede avantajlıdır. Bunun nedeni bu bölgede tayin edilen elementler için başka uygun ışık kaynağı yoktur. Ayrıca bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışımaya şiddeti önemlidir. En büyük dezavantajları ise ömürlerinin kısa olmasıdır [14].

#### 2.4.1.3 Yüksek ışımalı lambalar

Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Ancak son yıllarda özel olarak üretilen yüksek şiddetli sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda

element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS' deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır.

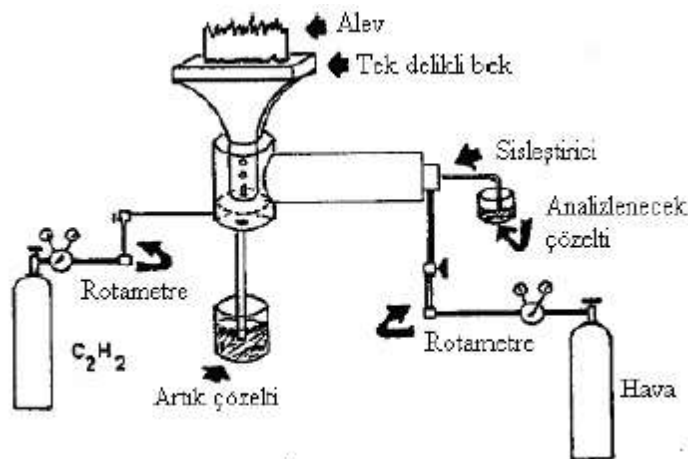
#### 2.4.1.4 Sürekli ışın kaynakları

Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatları dardır ve kaliteli bir monokromatrle dahi doğrusallıktan sapma gözlenebilir ve ayrıca yüksek absorpsiyon ile çalışılmak mümkün olmadığından dolayı yakın zamana kadar bu lambalar AAS' de kullanılmamaktaydı. Fakat son yıllarda CCD (charge coupled device) detektörlerinden yararlanılarak sürekli ışın kaynağı bulunduran AAS' ler geliştirilmiştir. Bu da çok sayıda elementin aynı anda tayin edilebilmektedir [15].

#### 2.4.2 Atomlaştırıcılar

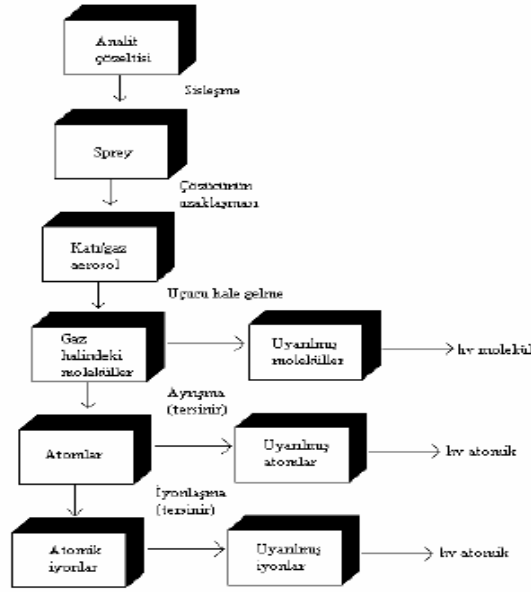
##### 2.4.2.1 Alev atomlaştırma

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın oluştuğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekilde gösterildiği gibi alevde, birbirleriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık bir grup süreç söz konusudur. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya çözücünün uzaklaşması denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu bir atomik gaz oluşur. Bu Şekilde oluşan atomların çoğu, kanyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın, numunedeki çeşitli türlerle ve ykseltgenle etkileşimi sonucu alevde başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.5' te genel bir alev atomlaştırıcı gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Genel bir alev atomlaştırıcı.

Şekil 2.6' da alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur.

Alev atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Yükseltgen akışıyla oluşan aerosol, yanıcıyla karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır.

Atomlaşma basamağının kritik özelliği gereği alevin özelliğini ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir. Çizelge 2.1' de atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1:** Atomik Spektroskopide Kullanılan Bazı Alev Türleri.

<b>Yanıcı (gaz)</b>	<b>Yükseltgen (yakıcı) (gaz)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Maksimum Yanma Hızı (cm/s)</b>
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal Gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Alev spektroskopide kontrolü gerekli önemli bir değişken, yükseltgen ve yakıt gazlarının akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları deneysel olarak her iki gazın akış hızları, geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen, uygun sitokiyometrik oranlarda karıştırılır [4].

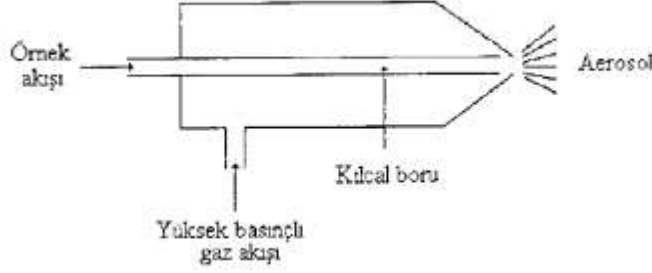
AAS' de en çok kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev, geniş bir spektral aralıkta geçirendir 230 nm'ye kadar self absorpsiyonu yoktur. Ayrıca, emisyonu çok düşüktür.

AAS de iki tür alev başlığı kullanılır:

- 1) Ön karıştırmasız yakıcılar
- 2) Ön karıştırmalı yakıcılar

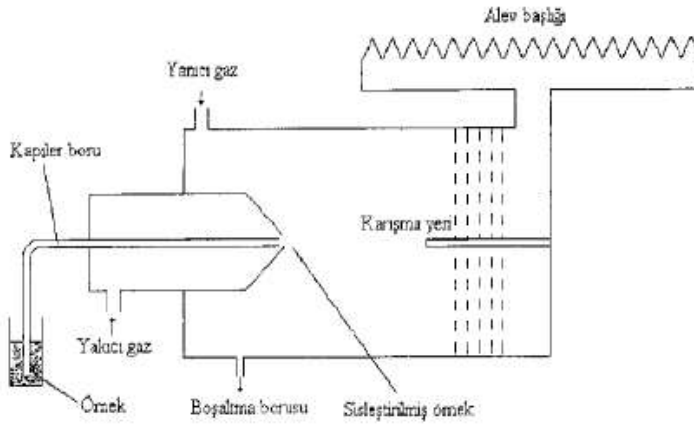
Ön karıştırmasız yakıcılarda, numune çözeltisi, yakıcı ne yanıcı gaz birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar yakıcı başlığının çıkışında karışırlar Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını sağlar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yaparak gürültüye sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, detektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da

kararsız bir okumayla sonuçlanır. Numune damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS' de kullanılmaz. Şekil 2.7'de ön karıştırmasız yakıcı gösterilmektedir.



**Şekil 2.7:** Ön karıştırmasız yakıcı.

Ön karıştırıcılı yakıcılarda ise numune çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş numune ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük numune damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır [16,17]. Şekil 2.8' de ön karıştırılmalı yakıcı şematik olarak gösterilmiştir.

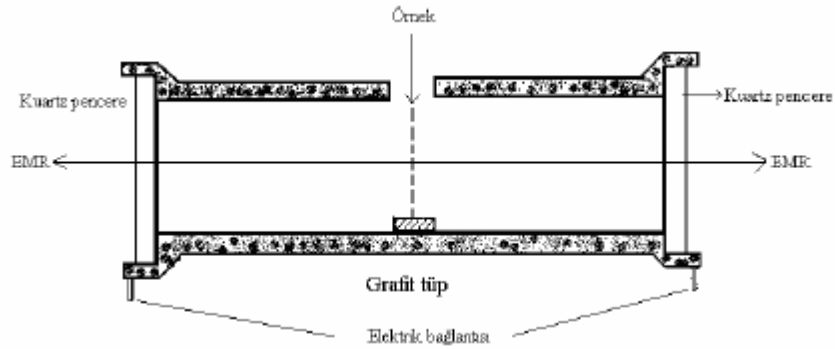


**Şekil 2.8:** Ön karıştırılmalı yakıcı.

### 2.4.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar

İlk defa 1970'lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırıcılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerini bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağlar.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte, önce numunenin birkaç  $\mu\text{l}$  si kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra yaklaşık 2000-3000  $^{\circ}\text{C}$ ' ye yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere artırılır. Numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen peryotta oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyon ve floresansları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür. Şekil 2.9' da grafit tüplü bir fırının basit şeması gösterilmektedir [8].



Şekil 2.9: Grafit tüplü bir fırının basit şeması.

Elektrotermal atomlaştırıcılar, küçük numune hacimlerinde, alışılmadık yüksek duyarlılık avantajına sahiptir.

Alevli ve elektrotermal atomlaştırma karşılaştırıldığında;

Avantajları:

- 1) Duyarlılık en az 100 kat daha büyüktür.
- 2) Grafit tübe enjekte edilen numune miktarı 5–10  $\mu\text{L}$  iken alevli atomlaşma için 1–2 mL numune gerekmektedir
- 3) Alevi söndüren viskoz sıvılar veya solventler elektrotermal analizde kullanılabilir.
- 4) Direk katı ve slurry analizleri mümkündür.

Dezavantajları,

- 1) Güç kaynağı ünitesi sebebiyle çok yer kaplayan bir alet

- 2) Sistem daha karmaşık ve bozulma riski daha yüksek
- 3) Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ETAAS) alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinden çok daha pahalıdır.
- 4) Çalıştırma masrafları çok daha fazladır
- 5) Eğer temizleme gazı olarak azot kullanılırsa siyanür oluşma riski vardır. Ayrıca alev kullanılan durumlarda toksik yanma ürünleri oluşur [17].

### **2.4.3 Monokromatörler**

Dalga boyu seçicileri (monokromatörler), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. İlk monokromatörlerin çoğu prizmalı cihazlardan oluşmuştu. Bugün kullanılanların hemen hemen hepsi yansıma ilkesine dayanan optik ağılardan oluşmaktadır. Bunlar daha ucuz üretilebilirler ve aynı dispersiyon elemanı için daha iyi dalga boyu ayırımı verirler ve ışınlar odak düzlemi boyunca doğrusal olarak ayrılır.

Bütün monokromatörlerde bulunan optik elemanlar;

- 1- Dikdörtgen optik görüntü temin eden giriş sliti
- 2- Paralel ışın demeti oluşturan toplayıcı mercek veya ayna
- 3- Işınları dalga boyu bileşenlerine ayıran prizma veya optik ağ
- 4- Giriş slitinin görüntüsünü düzenleyen ve odak düzlemi adı verilen yüzeye odaklayan bir odaklama elemanı
- 5- Odak düzlemi üzerinde bulunan ve istenilen spektral bantları ayıran çıkış sliti

Prizmalı monokromatörlerde prizmalar UV-VIS ve IR bölgedeki ışınları ayırma amacıyla kullanılabilirler. Prizma yapımında kullanılan malzemeler, dalga boyu aralığına göre farklılık gösterir. Optik ağ monokromatörler yaygın kullanım alanına sahiptirler. UV-VIS ve IR ışınlarının ayırımı polikromatik demetleri geçirgen optik ağ yüzeyine göndererek gerçekleştirilebilir. Ana optik ağ sert, optik açıdan düze parlatılmış bir yüzeye sahiptir ve yivler içerir.

Bir monokromatörün kalitesi, ışın çıkışının saflığı dalga boylarını ayırma yeteneği ışın toplama gücü ve spektral bant genişliği ile ölçülür [9].

### **2.4.4 Detektörler**

Detektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir detektörün, ışığa karşı duyarlı



olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

AAS' de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir foto çoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Bu detektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir foto elektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme, anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar [11].

## **2.5 AAS' de Kantitatif Analiz**

Atomik absorpsiyon spektrometresiyle numune analizi iki yöntemle yapılır. Bunlar lineer kalibrasyon ve standart ekleme metodudur.

### **2.5.1 Lineer kalibrasyon yöntemi**

İlk olarak cihaza blank çözelti yani incelenen metaller dışında örnekte bulunan tüm kimyasal ortamı içeren çözelti verilir ve bu değer sıfırlanır. Daha sonrasında incelenecek elementin stok çözeltisinden hazırlanan belirli ve çeşitli konsantrasyonlardaki standart çözeltilerin ölçümü alınır ve kalibrasyon grafiği çizdirilir. Ardından belli oranlarla seyreltilen örnek alete okutturularak, çizilen kalibrasyon grafiğinden örnek konsantrasyonu tayin edilir.

Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sıkça karşılaşılır. Bu nedenden ötürü de periyodik olarak numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrişi oluşturulmalı ve ayrıca da bir analiz gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir.

## 2.5.2 Standart ekleme yöntemi

Numune matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme metodu kullanılır. Bu yöntemde numune en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım, saf su ile belirli bir hacme tamamlanır diğer kısımlara ise artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenerek ilk kısım ile aynı hacme gelecek şekilde tamamlanır. Her çözeltinin absorpsiyon değerleri ölçülür ve eklenen element derişimine karşı absorpsiyon grafiği çizdirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, numunedeki bilinmeyen derişimi verir. Numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal ve spektral girişimleri tamamen ortadan kaldırmak veya kısmen gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopide yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

## 2.6. AAS' de Görülen Girişimler ve Önlenmesi

1. Spektral girişimler ve önlenmesi
2. Spektral olmayan girişimler ve önlenmesi

### 2.6.1 Spektral girişimler ve önlenmesi

Çalışılan dalga boyundaki ışının analitin atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon +saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorpsiyonunu elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorpsiyondan bu değer çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS' de spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe

yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir.

Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve numune ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorpsiyonunun ölçülmesidir.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Çift hat yöntemi
- 2) Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- 3) Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- 4) Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

#### **2.6.1.1 Çift Hat Yöntemi**

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin (veya aynı elementin) oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. İki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır.

#### **2.6.1.2 Self Absorpsiyonla Zemin Düzeltme Yöntemi**

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezini absorplanmasını (self-reversal) sağlar. Düzeltilmiş absorpsiyon ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır. Düşük akım uygulandığında toplam absorpsiyon yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

### **2.6.1.3 Sürekli Işın Kaynaklı Zemin Düzeltme Yöntemi**

Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışıma yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2-0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorpsiyon değeri ölçülür.

### **2.6.1.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemi**

Bir atomik buhar, kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan, bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorpsiyon toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absin atma olarak eşit olmak üzere, bu çizgilerden biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır. Bu olay genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır. Absorpsiyona yol açan elektronik geçişin türüne bağlı olarak, birçok farklı yarıma tipi ortaya çıkar.

Zemin düzeltme için Zeeman etkisini kullanan bir elektrotermal AAS' de alışımlı oyuk katot kaynağından gelen polarize olmamış ışın polarize olan iki ışın demetine ayrılması için döner bir polarizör içinden geçirilir. Bu ışınlar, bir grafit tüp içinden geçirilir ve sabit bir magnet fırını sarar ve üç absorpsiyon piki oluşturmak üzere enerji seviyelerini yarar. Kaynaktan gelen ışının manyetik alana paralel polarlandığı yarı döngüde absorpsiyon olmaz; diğer yarı döngüde absorpsiyon olur.

### **2.6.2 Spektral olmayan girişimler ve önlenmesi**

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometresi numune ve referans absorpsiyonlarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan numune içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.

Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve alev ulaşan numune miktarı, aerosol boyutu ve numune buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler numune absorpsiyonunun referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha

küçük çıkmasına neden olabilirler. Grafit fırınlı atomlaştırma tekniğinde örneğin grafit tüpe sürekli püskürtülmesi işlemi olmadığından bu tür girişimlere hiç rastlanmaz. Ayrıca numunedeki çözücünün fiziksel özelliklerinin (viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi) mükemmel olmaması nedeniyle örneğin enjeksiyon sırasında ayarlanan değerden farklı hacimde çözelti aktarılması veya çözücünün standart için ayarlanan program kullanıldığında kuruyamaması veya sıçrayarak kurumaması gibi nedenlerle girişimler gözlemlenebilir.

Çözücünün buharlaştırılması ve ön atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve bu bileşiğin atomlaşma öncesi moleküler veya atomal halde fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişimler yoğun faz girişimleri olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde gözlenen yoğun faz girişimleri özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması sonucu kayıpların oluşmasına neden olur. Alevde ise bu tür girişimler analiz elementinin, buharlaşma hızındaki değişiklikler sonucu oluşur ve katı buharlaşma girişimleri olarak adlandırılır. Gaz fazı girişimleri ise ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor ayrılan bir bileşiği halinde olması veya oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir. Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişime neden olmazken bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin gaz faz girişimlerine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda olduğundan atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir [4,7].



### 3. METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Tehlikeli maddeler insanlara, hayvanlara ve çevreye direk ya da etkileşim yoluyla geçen her türlü biyolojik, kimyasal ya da fiziksel maddeler olarak tanımlanır [18]. Tehlikeli maddelerin salınımı doğal felaketlerle olabildiği gibi, endüstriyel gelişmenin de etkisiyle doğal kaynaklardan çevreye daha da fazla tehlikeli madde salınımı başlamıştır [19]. Birleşmiş Milletler çevre koruma ajansı, yaptığı çalışma ile 129 öncelikli öneme sahip kirletici listesi yayınlamıştır. Bu listede 13 metal yer almaktadır. Bu metaller antimon, arsenik, berilyum, kadmiyum, krom, kurşun, nikel, selenyum, gümüş, talyum, çinko ve cıvadır. Metaller biyolojik olarak parçalanmazlar ve çevrede uzun süre boyunca kalırlar [19].

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Ağır metallerin bir kısmı nispeten az bulunan, fakat bitki büyümesi için gerekli olan elementlerdir. Metallerin az miktarlarda bulunmaları büyüme açısından gereklidir, ancak artan oranlarda bulunmaları toksik sonuçlar doğurur [20].

Ağır metaller fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha yüksek olan metaller olarak tanımlanır. Bu gruba dahil olan metaller Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Hg ve Zn olmak üzere 60'tan fazladır. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğın vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır. Ağır metallerin ekolojik sistemde salınımlarına bakılırsa, doğal denge çevriminden çok insan kaynaklı etkiler nedeniyle salınım söz konusudur. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucunda da ağır metallerin çevreye yayınıını önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Ağır metallerin çevreye yayınıında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santralleri, demir çelik üretimi,

cam üretimi, çöp ve atık yakma tesisleridir. Ağır metallerin doğaya yayınıını dikkate alındığında, çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal

atılımının gerçekleştiği bilinmektedir. Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise, yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller, kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümüle olurlar [21].

### **3.1 Bakır**

#### **3.1.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları**

Bakır, binlerce yıllık bir geçmişe sahip olan bir elementtir. Sembolu Cu olan bakır, 29 atom numarasına sahip olup, molekül ağırlığı 63,546 g/mol olan bir ağır metaldir. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahip, dövülebilen bir metaldir [19].

Dünyada 200'den fazla bakır rezerv bulunmaktadır ve bunun yalnızca 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Şili, ABD, Sovyetler Birliği, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada bakır rezervinin önemli bir bölümüne sahiptir. Bugün, bakır ve bakır bileşikleri dünyanın her yerinde, birçok alanda kullanılmaktadır. Bakırın en önemli kullanım alanı, iyi bir iletken olduğu için, elektrik-elektronik sanayidir. Bunun yanında madeni para ve silah yapımında da bakırın metal alaşımları kullanılır. Bakır alaşımı olan pirinç ve bronz, kuyumculukta ve heykel yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli alaşımları, otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar gibi değişik amaçlı kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, tarımda da su yosunu öldürücü olarak kullanım alanı vardır. Bakırın canlı bilimi ile ilişkisi ise şu şekildedir; bazı yükseltgeyici enzimlerin (askorbit asit oksidaz, tiroksidaz, laktoz ve monoamin oksidaz) bir parçası olarak bitki ve hayvanlarda çok az miktarda bulunur. Ayrıca bakıra, proteinlerde oksijen, kükürt veya azot atomları içeren bağlanma yerlerinde de rastlanır. Normal beslenme diyeti, insanlarda günlük olarak 2-5 mg arasında bakır tüketimini gerektirmektedir [3].

#### **3.1.2 Çevreye ve insan sağlığına etkileri**

Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler, çoğu kişiye oranla daha fazla çözülmüş bakıra maruz kalmaktadır. Çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir. Bakıra mesleki olarak maruz kalma da



yaşanabilecek bir diğer olumsuzluktur. Çalışma ortamında aşırı bakır solunması, metal ateşi olarak bilinen grip benzeri rahatsızlığa neden olmaktadır.

Bakıra uzun süreli maruz kalma; burun, ağız ve göz tahrişine, baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı, karaciğer ve böbrek hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı henüz saptanamamıştır.

Uzun süreli yüksek derişimlerdeki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır. Bakır dumanına, tozuna veya sisine endüstriyel olarak maruz kalma, metal dumanı ateşi ile burunda mukoza membrandaki atrofik değişikliklerle sonuçlanmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır bırakma ile karakterize edilmektedir [22].

## **3.2 Mangan**

### **3.2.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları**

Sembölü Mn olan, atom numarası 25 olup, molekül ağırlığı 54,938 g/mol olan elementtir. Yer kabuğunda 1% olarak bulunur. Başlıca minerali piroluzit taşıdır. Mangan tıpkı V ve Cr gibi çelik üretimi için çok önemlidir. Demir-mangan gibi alaşımlarda Mangan içeren çelik, sert ve aşınmaya karşı dirençli olduğundan tramvaylar, buldozer ve greyder yapımında kullanılır.

### **3.2.2 Çevre ve insan sağlığına etkileri**

İnsan vücudunda çok yüksek derişimlerde bulunması durumunda toksik etki gösterir. İnsan vücuduna tavsiye edilen günlük alım miktarı kadar Mangan alınmaması ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Fakat aynı zamanda yüksek alımlarda da sağlık sorunları oluşacaktır.

İnsan tarafından manganın yüksek alımları, ıspanak, çay ve baharatlar gibi gıdalardan kaynaklanmaktadır. En yüksek derişimlerde mangan içeren gıdalar; tahıllar, pirinç, soya fasulyesi, yumurta, fındık, zeytinyağı, yeşil fasulye ve ıstiridyedir. Mangan, insan vücudundaki absorpsiyonundan sonra kan yolu ile karaciğer, böbrek, pankreas ve endokrin bezlerine taşınır.

Manganın etkileri; başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri; halisünasyon, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Manganez ayrıca Parkinson, akciğer ambolisi ve bronşite de neden olabilir. Erkeklerde mangana uzun süre boyunca maruz kalınması durumunda iktidarsızlık meydana gelebilir. Manganın neden olduğu sendromlar; şizofrenlik, matite, kasların zayıflığı, baş ağrısı ve uykusuzluk gibi belirtilere sahiptir [21,23].

### **3.3 Nikel**

#### **3.3.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları**

Atom numarası 28, kütle numarası 58,69 g/mol olan bir geçiş metalidir. Gümüş beyaz parlak bir renge sahiptir. Çevrede çok düşük seviyelerde bulunur. Nikel en çok paslanmaz çelik üretiminde ve metal malzemelerin alaşımlarının içinde kullanılır. Diğer metaller için koruyucu bir kaplama olarak kullanım alanı da bulunmaktadır. Pil üretiminde de metallerle birlikte kullanımı bulunmaktadır [19].

#### **3.3.2 Çevreye ve insan sağlığına etkileri**

Nikelin insan sağlığına en bilinen etkisi alerjik reaksiyonlardır. Bir insan Nikel metaline karşı hassasiyet gösteriyorsa, metalle temas reaksiyona neden olur. Bu reaksiyonların başında deri döküntüsü gelir. Nikel hassasiyeti olan bazı insanlarda, nikel ile kontamine olmuş hava soluduklarında astım atakları geçirebilirler. Bununla birlikte kadınların erkeklere göre nikel metaline hassasiyetleri daha fazladır [19].

Nikelin fazla miktarlarda alınması aşağıda belirtilen bozukluklara neden olabilir:

- Akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanserleri riskini artırır.
- Akciğerlerde tıkanma
- Solunum yetersizliği
- Doğum kusurları
- Astım ve kronik bronşit
- Mücevherlerden kaynaklanan deri isiliği gibi alerjik reaksiyonlar
- Kalp rahatsızlıkları
- Nikel gazına maruz kalındığında halsizlik ve baş dönmesi [21]

### 3.4 Kadmiyum

#### 3.4.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları

Kadmiyum, kimyasal simgesi Cd olan, gümüş beyazlığında, elektrik, seramik, pil ve akü sayesinde kullanılan yumuşakça, kanserojen, toksik bir ağır metal elementidir. Kadmiyum, yumuşak, mavimsi bir metaldir. Nemli havada yavaş yavaş oksitlenir, oksit kararlı olup, metali kaplar. Periyodik cetvelde IIB grubunda bulunur. Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40 g/mol'dür.

Kadmiyum, en düşük erime noktasına sahip alaşımların önemli bir bileşenidir. Kullanım alanları arasında 60% ile en büyük payı, elektroliz yoluyla kaplama alır. Nikel-Kadmiyum pilleri, E:M:F: gözeleri ve lehim yapımında, ayrıca nötron yutucu özelliği nedeniyle nükleer reaktörlerde, kontrol çubuklarında ve zırhlamada kullanılır. Bazı bileşikleri, siyah-beyaz ve renkli televizyon tüplerinde fosforesan bileşiklerde kullanılır. Bazı bileşikleri ise, PVC maddelere dayanıklılık kazandırır. Kadmiyum ve bileşiklerinin çözeltileri zehirlidir. Sülfidi (CdS), sarı pigment olarak kullanılır [24].

#### 3.4.2 Çevre ve insan sağlığına etkileri

İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir [25]. Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir. Ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı  $Cd^{+2}$  halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi, ilerleyen yaş ile beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç Cd bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar Cd bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alınması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan

kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı, kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarda böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak kadmiyum alımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli alımlarda böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede, öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme, böbrek hasarları ile ortaya çıkar. Aşırı dozda kadmiyum alımı, böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına neden olur.

## 4. HAVUÇ HAKKINDA GENEL BİLGİ

### 4.1 Havucun Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

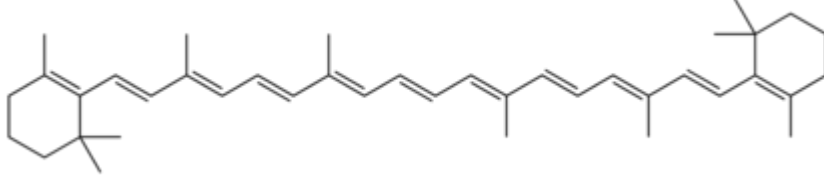
Havuç(Lat. *Daucus carota*); İki-çenekliler sınıfının, Maydanozgiller familyasından otsu bir bitki kökünün adıdır. Havuç, kökleri yenen iki yıllık bir kültür sebzesidir. Yenilebilen kısmı toprağa inen ana köküdür ve karotence oldukça zengindir. Birinci yılda toprak altında bulunan ve yenilen etli kökleriyle toprak üstü sap ve yaprakları, ikinci yıl çiçek ve tohumları oluşur. Kök bölümü besin maddelerince zengin olup etli ve şişkindir. Havuç günümüzde öncelikli olarak yiyecek maddesi olarak yetiştirilir. Rengi sarı ve turuncunun çeşitli tonlarında olabilir. Yapısında gıdalara renk veren karoten türevleri içermektedir. Bunlardan en önemlisi, aynı zamanda provitamin A içeren  $\beta$ -karotendir [26,27,28].

### 4.2 Kimyasal Kompozisyonu

Havuçta bol miktarda A vitaminiyle birlikte B1, B2, C, K, PP vitaminleriyle, likopin, karoten, fosfor, kolik ve pantolen bulunur. Ayrıca karbonhidrat oranı da yüksektir (% 9). Ayrıca karbonhidrat oranı da yüksektir (% 9).

Havucun bulundurduğu nem içeriği 86% ve 89% arasında değişir ve ayrıca Ca, Fe ve Mg gibi mineraller ile karbonhidrat kaynağıdır. Havucun kimyasal içeriği için yapılan çalışmalardan birinde nem(86%), protein (0,9%), yağ(0,2%), karbonhidrat (10,6%), ham lif (1,2%), toplam kül(1,1%)Ca(80 mg/100 g), Fe(2,2 mg/ 100 g) olarak bulunmuştur[34]. Diğer bir araştırmada ise içeriği nem(88,8%), protein(0,7%), yağ(0,5%), karbonhidrat (6%), toplam şeker (5,6%), ham lif( 2,4%) Ca(34 mg /100 g), Fe (80,4 mg/100 g), Na(40 mg/100g), K (240 mg/100 g), Mg(9 mg/100 g), Cu(0,02 mg/100g) ve Zn (0,2 mg/100 g) olarak bulunmuştur [29]. Havucun tadını oluşturan etken, glutamik asit varlığı ve serbest aminoasitlerin tamponlama etkisidir. Bununla birlikte eser miktarda süksinik asit,  $\alpha$ -ketoglutarik asit glikolik asit ve laktik asit varlığı da gözlemlenmiştir [30].

Havucun ana pigmenti  $\beta$ -karotendir. Bununla birlikte yağında  $\alpha$  ve  $\gamma$  karoten de bulundurulur. Karotenler hidrokarbon türevleridir ve yapıları oksijenlendiğinde ksantofil adını alırlar ve daha yoğun renge sahip olurlar. Farklı türlerin analizleri yapıldığında bazılarının cis-izomere sahip olmadığı, bazılarının 9-cis izomere sahip olduğu, bazılarının ise 13-cis izomere sahip olduğu gözlenmiştir [26]. Şekil 4.1’de  $\beta$ -karoten yapısı görülmektedir.



Şekil 4.1:  $\beta$ -karoten yapısı.

Havucun farklı çeşitlerinde,  $\beta$ -karoten 46 ve 103 mg/g arasında değişirken  $\alpha$ -karoten 22 ve 49 mg/g arasında değişmektedir [31].

#### 4.3 Kullanım Alanları

Havuç ekstraktı yağlı yiyeceklere turuncu rengi vermede kullanılabilir. Çoğu ülkede sadece karotenoidin doğal renginin yağ ve günlük ürünlerde kullanımına izin verilmiştir. Havuç ekstraktı yağda iyi çözünür ve yağ bazlı ürünlerde renklendirici olarak kullanımı için uygun form oluşturur. Suda çözünebilirliği ise uygun emülsiyon yapıcı ajanlar kullanılarak sağlanabilir. Suda çözünür form elde edildiğinde konfeksiyon, içecek, dondurma ve meyve ürünleri gibi sektörlerde kullanım alanı kazanır.

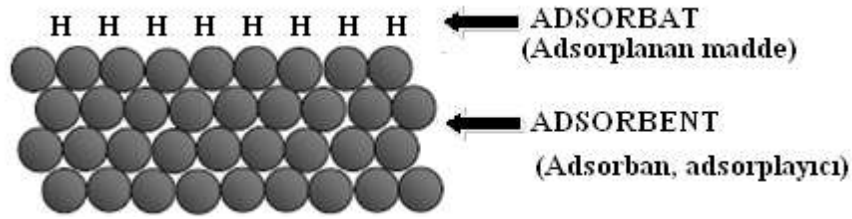
Havucun içerdiği provitamin A etkili bir antioksidan özelliğine sahiptir. Bu da kardiyovasküler ve kanserle ilişkili rahatsızlıklara karşı koruyuculuk sağlar [26]. Ayrıca hidrofilik fenolik antioksidan içeriği açısından zengindir ve bu şekilde antimikrobiyal özelliğe de sahiptir [32].

Tıp alanında ve halk arasında göz zafiyetlerinde, böbrek ağrılarında, sarılık hastalığında ve bağırsak bozukluklarında tedavi edici olarak kullanılır. Tohumlarında bulunan uçucu yağlardan likör yapımında yararlanır.

## 5. ADSORPSİYON

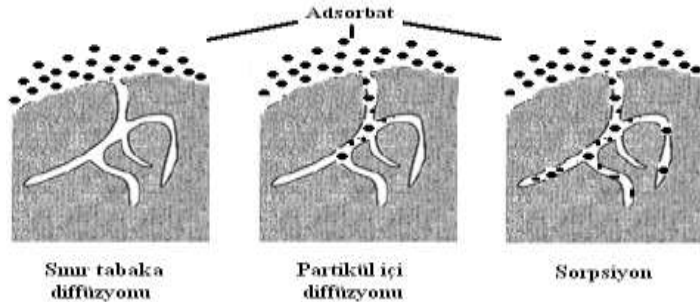
### 5.1 Adsorpsiyon Tanımı

Geleneksel yöntemlerle arıtılması zor, zehir, renk ve koku kirliliğine sebep olan kimyasalların adsorplayıcı bir katı madde (adsorbent) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunması olayına adsorpsiyon denir. Bir gaz veya buharın katı madde ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı maddenin içerisine girmesi olayına absorpsiyon (soğurma), katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise adsorpsiyon (yüzeye tutunma) denir [33]. Adsorplanan maddeye adsorbat veya adsorplanan madde, adsorplayan katı maddeye ise adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı denir. Şekil 5.1’ de genel olarak adsorpsiyonun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.1: Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi.

Adsorpsiyon ve absorpsiyon olayının ikisi birlikte meydana gelirse sorpsiyon olayı gerçekleşmiş olur. Şekil 5.2’ de sorpsiyonun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.2: Sorpsiyonun şematik gösterimi.

Genel olarak; adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımı yapılabilmektedir.

### **5.1.1 Fiziksel adsorpsiyon**

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon ısı, adsorplananın yoğunlaşma ısı büyüklüğüdür. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır.

### **5.1.2 Kimyasal adsorpsiyon**

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısının büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmez bir olaydır. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorplayıcının yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

### **5.1.3 Değişim adsorpsiyonu**

Adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Birçok adsorpsiyon hallerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon tipleri birlikte gerçekleşir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha seçimseldir ve gaz ile katı arasındaki bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlar da maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir [21].



## **5.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

### **5.2.1 Adsorbentin yüzey alanı**

Bir adsorpsiyon işleminde adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına spesifik yüzey alanı denir. Belli kütledeki katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli olması ile artar. Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Adsorpsiyon olayında, adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilediği için çok önemlidir. Adsorpsiyon hızı, partikül boyutu küçüldükçe artmaktadır. Adsorbent boyutuna bağlı olarak mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir [34].

Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyutlu maddelerin gözenek boyutunun adsorbentin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

### **5.2.2 Adsorbentin çözünürlüğü**

Genellikle; bir maddenin adsorpsiyon yüzdesiyle bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Adsorbentin çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorbent çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon yüzdesi de o kadar az olur. Ayrıca; adsorpsiyon olayında adsorbentin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eder. Atık sulardaki bileşiklerin büyük bir kısmı iyonik ortamda olup, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı bilinmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi çok önemli değildir. Örneğin; polar olmayan bir çözelti içerisinde bulunan polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından daha iyi adsorplanır.

### **5.2.3 Karıştırma hızı**

Ortamın karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızı etkilenmektedir. Sistem karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hız seviyelerinde partikül etrafındaki sıvı film

kalınlığı artar ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlar. Fakat sistemde uygun bir karışım gerçekleşirse, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına ilerler.

#### **5.2.4 Çözelti pH'ı**

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biri de pH'dır. Hidrojen ( $H^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonları güçlü bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Adsorpsiyon olayında katyonik iyonların farklı pH'larda adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise ancak düşük pH değerlerinde meydana gelir. Çoğunlukla bazı organik kirleticilerin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu azalan pH ile ters orantılı olarak artış gösterir [35-38].

#### **5.2.5 Sıcaklık**

Adsorpsiyon reaksiyonları için sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşir. Genellikle, adsorpsiyon prosesinde sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir.

#### **5.2.6 Yarışan iyonların varlığının etkisi**

Adsorpsiyon, birden fazla çözünmüş madde içeren su ve atık su ortamında kullanılır ve bu farklı maddelerin adsorpsiyona etkileri üç farklı şekilde görülebilir.

Birincisi, bu maddeler birbirlerinden etkilenmeyebilirler yani tek tek olduklarında göstermiş oldukları adsorpsiyon davranışını gösterirler. İkinci olarak adsorpsiyon hızı yüksek olan maddenin adsorbent yüzeyini önceden kaplaması ve diğer maddenin adsorpsiyonunu engellemesi davranışıdır. Son olarak, söz konusu olan maddeler birlikte iken, tek tek olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşma durumu gözlemlenebilir [39].

#### **5.2.7 Temas süresinin etkisi**

Adsorpsiyon hızla gerçekleşen bir olaydır ancak zamanla adsorpsiyon hızında azalma gözlenir. Bu nedenle adsorpsiyon işlemlerinde optimum sürenin bulunması, atık suların arıtımında önemli bir basamaktır [40].

### 5.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [41]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbentin gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbentin gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon) [42].

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. Basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. Basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir.

### 5.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe, adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir [43]. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiilerden anlaşılabilir, ama izotermiilerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez [44].

#### 5.4.1 Freundlich izotermi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich izoterm denkleminin önerilmiştir. Freundlich izotermiinin geçerliliği için

adsorpsiyon olayının tamamen bir fiziksel proses olması yani adsorplanmış durumda moleküllerin konfigürasyonunda bir değişimin olmaması gereklidir. Freundlich izotermi şu şekilde yazılabilir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5.1)$$

Burada  $K_F$ , adsorbent kapasitesini ifade eder ve değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar yüksektir.  $n$  (birimsiz), heterojenite faktörüdür. Yine  $K_F$  ve  $n$ , katı adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Burada  $n$ 'nin değeri 2 ile 10 aralığında değişir. Freundlich eşitliğine göre adsorplanmış miktar, artan konsantrasyonla artar. Böylece bu eşitlik yüksek yüzey örtülmelerinde iyi sonuçlar vermez. Kesinliği dolayısıyla bu izoterm yaygın olarak kullanılır.

Eşitlik (5.1)'in logaritması alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (5.2)$$

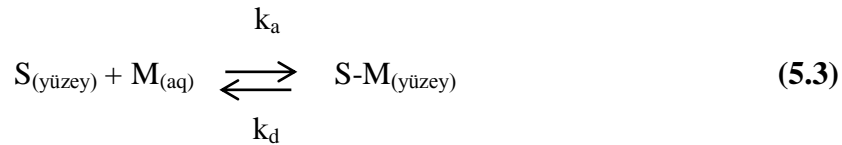
elde edilir. Çizilen  $\log q_e - \log C_e$  grafiğinde eğimden  $n$  ve kesimden  $K_F$  bulunur [48,49].

#### 5.4.2 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbentin adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır.
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



Burada  $k_a$  ve  $k_d$ , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir. Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{0b}} + \frac{C_e}{q_0} \quad (5.4)$$

elde edilir. Burada  $Q_0$ , adsorbentın tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir.  $C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $1/q_0$  ve kesimi  $1/Q_{0b}$  olan düz bir doğru verecektir [45-48].

### 5.5 Adsorpsiyon Literatür Özetleri

Eslamzadeh ve diğerleri, yaptıkları çalışmada, havuç atıklarını adsorbent olarak kullanarak, krom, çinko ve bakır elementlerinin atık sulardan giderilmesini ve havuç atığının katyon değiştirme kapasitesini araştırmışlardır. Araştırmanın sonucunda atık sulardan Cr(III), Zn(II), ve Cu(II) giderilmesini yüzde verim cinsinden, sırasıyla 97%, 90% ve 65% olarak bulunmuştur [49].

Song ve diğerleri, yaptıkları çalışmada, pirinç samanını ve pirinç samanının 3-merkaptopropiltrioksolan ile modifiye edilerek ve adsorbent olarak kullanılarak sulu çözeltilerden Hg(II) metalinin giderilmesini araştırılmış ve iki adsorbent karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda MPTEs ile modifiye edilmiş pirinç samanının sorpsiyon performansı, pirinç samanının ham halinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Hg uzaklaştırılmasında modifiye pirinç samanının verimi 96% olarak bulunmuştur. Karşılaştırma yapıldığında, 96% olarak elde edilen verimin, -SH fonksiyonel gruplarının yapıda var olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür [50].

Güzel ve diğerleri, siyah havuç atıklarını adsorbent olarak kullanarak Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) elementlerinin giderilmesini ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve araştırılmıştır. Dört element için de giderilme verimi 70%'nin üzerinde bulunmuştur [51].

Shukla ve diğerleri, yaptıkları çalışmada Hindistan cevizi liflerini hidrojen peroksit ile modifiye edilmiştir. İki madde de adsorbent olarak kullanılmış ve Ni, Zn ve Fe metallerinin giderilmesi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda  $H_2O_2$  ile oksidize edilmiş ceviz liflerinin adsorpsiyon verimi daha etkin bulunmuştur [52].

Lasheen ve diğerleri, yaptıkları çalışmada portakal atıklarını ve ayrıca nitrik asit ile protonlayarak elde edilmiş modifiye portakal atıklarını adsorbent olarak kullanarak Cd, Cu ve Pb elementlerinin giderilmesini, adsorpsiyon-desorpsiyon özelliklerini denge ve kinetik çalışmalar üzerinden araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda,

protonlanarak elde edilmiş ucuz biyosorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği gözlemlenmiştir [53].

Lu ve diğerleri, yaptıkları çalışmada portakal atıkları ile hazırlanmış farklı modifikasyonların Cu metali uzaklaştırmada adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Yapılan farklı modifikasyonlar; alkali sabunlaştırma ve bu işlem sonrasında farklı asitlerle muamele edilmiş halleridir. Kullanılan asitler okzalik asit ve sitrik asittir. Analiz sonuçlarına göre hazırlanan modifiye portakal atıkları, muamele edilmiş portakal atıklarından daha etkin adsorbent olduğu gözlemlenmiştir [54].

Feng ve diğerleri, yaptıkları çalışmada portakal atıklarının metal akrilat kopolimeri hidroliz edilmiş, portakal atığının akrilik asit içeren yapısı elde edilmiştir ve her iki portakal atığının adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda hidroliz edilmiş portakal atığının Cu metalini adsorplaması 6,5 kat artmıştır [55].

Wang ve diğerleri, yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesinde yumurta kabuğu zarını ve amonyum tiyoglikolat ile fonksiyonlandırılmış halini iki ayrı adsorbent olarak kullanılmıştır. Araştırmanın sonucunda tiyoglikolat ile fonksiyonlandırılmış yumurta kabuğu zarı adsorbent olarak Cr(VI), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), ve Ag(I) metallerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde etkin bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [56].

Memon ve diğerleri, yaptıkları çalışmada muz kabuğu atığını adsorbent olarak kullanarak Cr(III) giderilmesindeki etkinliğini araştırmışlardır. Yapılan analizlerin sonucunda Cr(III) giderilmesinde yüzde verim 95% olarak bulunmuştur ve çevre dostu ve ekonomik bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [57].

Feng ve diğerleri, yaptıkları çalışmada portakal kabuğunu adsorbent olarak kullanmış ve aynı zamanda portakal kabuğunu NaOH ile muamele ederek ikinci bir modifiye portakal kabuğu sentezlemişlerdir. Hazırlanan iki adsorbentin Cu(II) adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve analiz edilmiştir. Çalışmanın sonucunda NaOH ile muamele edilmiş portakal kabuğunun Cu(II) adsorpsiyon yüzde veriminin arttığı gözlemlenmiştir [58].

Liang ve diğerleri, yaptıkları çalışmada portakal kabuğunu adsorbent olarak kullanmış ve modifiye  $Mg^{+2}/K^{+}$  tipi portakal kabuğu hazırlayarak iki adsorbentin Cu(II) uzaklaştırmada etkinliklerini incelemiş ve karşılaştırmışlardır. Analiz

sonuçlarına göre  $Mg^{+2}$  tipi portakal kabuğunun adsorpsiyon etkinliğinin, ham portakal kabuğuna ve  $K^{+}$  tipi portakal kabuğuna göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip ulaştığı gözlemlenmiştir. Uygun pH'ta Cu(II) giderilmesi yüzde verimi 95%'lere ulaştığı belirtilmiştir [59].

Lü ve diğerleri, yaptıkları çalışmada portakal kabuğunu ve portakal kabuğunu Cyanex 272 ile modifiye ederek tasarladıkları iki adsorbent Pb(II) biyosorpsiyonundaki etkinlikleri incelenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre Cyanex 272 ile modifiye edilmiş portakal kabuğunun, ham portakal kabuğuna göre daha etkin bir adsorbent olduğu gözlemlenmiştir [60].

Ofomaja ve diğerleri, yaptıkları çalışmada kozalak tozlarını adsorbent olarak kullanmış ve buna ek olarak  $Ca(OH)_2$  ile muamele edilmiş kozalak tozunu ikinci bir adsorbent olarak hazırlanmıştır. İki adsorbent, atık sulardan Pb(II) uzaklaştırmasındaki adsorpsiyon kinetikleri ve dengeleri incelenmiş ve bu dengelere adsorbent miktarı ve partikül büyüklüğünün etkileri karşılaştırılmıştır [61].

Dronnet ve diğerleri, yaptıkları çalışmada şeker pancarı posası adsorbent olarak kullanılarak Zn(II) ve Pb(II) metallerinin giderilmesindeki etkinliğini ve katyon bağlama kapasitelerini geliştirmek amacıyla, çapraz bağlanma, hidrasyon ve bağlanma özelliklerinin etkilerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda sabunlaşmanın katyon değiştirme kapasitesini arttırdığı, buna karşılık bağlanma kapasitesinde az bir gelişme gösterdiği görülmüştür [62].

Mansour ve diğerleri, yaptıkları çalışmada odun talaşını adsorbent olarak seçmiş ve polianilin ile kaplama işlemiyle ikinci bir adsorbent hazırlamışlardır. Bu iki adsorbent atık sulardan Cd(II) uzaklaştırmada etkinlikleri incelenmiştir. Çalışmanın sonucun polianilin ile modifiye edilmiş odun talaşının atık sulardan Cd(II) giderilmesinde alternatif adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [63].

Schiewer ve diğerleri, portakal kabuğunun biyosorbentinin Cd(II) bağlanmasında pektinin rolünü, pektik asit ve pektin ile modifiye edilmiş kabuklara göre karşılaştırılması yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda metal bağlanma kapasitelerinin en yüksek olarak portakal kabuğundan ekstrakte edilen pektik asitte olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte protonlanmış portakal kabuğunun da alternatif olarak kullanılabilcek bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır [64].

Arslanoğlu ve diğerleri, limon reğinesini katyon değiştirici olarak hazırlamış ve ağır metallerin adsorpsiyonları incelenmiş ve adsorpsiyon etkinliği metallerin azalan sırasıyla Pb, Cu, Ni, Fe, Cd, Zn, Co ve Mn olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu ęalıřma limonun pektik ve selülozik bileşenlerinin sitrik asitle katyon değiştirici reğine haline getirilebildiği gözlenmiştir [65].

Thirumavalayan ve diğerleri, yaptıkları ęalıřmada meyve atıklarının farklı modifikasyonlarının sulu ęözeltilerden ağır metal uzaklaştırmadaki adsorpsiyon etkinlikleri incelenmiştir. Yaptıkları ęalıřmada ham adsorbentler portakal kabuğu, limon kabuğu ve muz kabuğu olarak seğilmiş ve hazırlanan farklı modifikasyonların adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde en etkin olarak yüzeyi modifiye edilmiş limon kabuğunun performans gösterdiği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonu incelenen metaller arasında Cu ve Ni'nin diğer metallere göre adsorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmüştür [66].

Wang ve diğerleri, yaptıkları ęalıřmada pirinę kabuğunu adsorbent olarak seğmiş ve tartarik asit ile modifiye ederek ikinci bir adsorbent sentezlemişlerdir. İki adsorbentin sulu ęözeltilerden Cu ve Pb metallerini uzaklaştırmada etkinliği incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. ęalıřmanın sonucunda tartarik asit ile modifiye edilmiş pirinę kabuğunun sulu ęözeltilerden Pb ve Cu uzaklaştırmada adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [67].

Pehlivan ve diğerleri, yaptıkları ęalıřmada şeker pancarı ve posasını adsorbent olarak kullanmış ve sulu ęözeltilerden Cd ve Pb uzaklaştırılmasını incelemiştir. Adsorpsiyona etki eden parametreler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar, Cd uzaklaştırılması 46 mg/g, Pb uzaklaştırılması 43,5 mg/g olarak bulunmuştur [68].

Iqbal ve diğerleri, yaptıkları ęalıřmada mango kabuğu atıklarını adsorbent olarak kullanmış ve Pb ve Cd metallerinin sulu ęözeltilerden uzaklaştırılmasında etkin bir adsorbent olup olmadığı araştırılmıştır. ęalıřmanın sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Cd için 68,92 mg/g, Pb için 99,05 mg/g olarak bulunmuştur [69].



## **6. DENEYSEL KISIM**

### **6.1 Kullanılan Kimyasallar**

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Bakır, nikel, kadmiyum, mangan standart çözeltileri 1000 mg/L stok çözeltilerden seyreltilerek uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda çözeltilerin pH ayarlamasında kullanılan NaOH çözeltisi, Merck marka katısı kullanılarak, HNO<sub>3</sub> çözeltisi de Merck marka % 65 HNO<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmıştır.

Kullanılan sitrik asit çözeltilerinin hazırlanmasında Carlo Erba marka sitrik asit katısı kullanılmıştır. Kullanılan okzalik asit çözeltilerinin hazırlanmasında Fluka marka okzalikasitdihidrat katısı kullanılmıştır.

### **6.2 Kullanılan Cihazlar**

Deneyselde havuç posası örneklerinin elde edilmesinde moleküler elek kullanıldı ve tartım aşaması için GEC AVERY marka hassas terazi kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW pH 315i pH-metresi kullanılmıştır. Öğütülmüş havuç katılarının kurutulması aşaması için VWR Venti-Line marka etüv kullanılmıştır. Modifiye havuç atıklarındaki fonksiyonel gruplar Pelkin Elmer Spectrum 65 FTIR Spektrofotometresi ile belirlendi. Metallerin tayini için atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevinin kullanıldığı Varian AA280FS Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır.

**Çizelge 6.1:** Kullanılan AAS koşulları

<b>Enstrümental Koşullar</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>
<b>Işık Kaynağı</b>	Oyuk Katot Lambası	Oyuk Katot Lambası	Oyuk Katot Lambası	Oyuk Katot Lambası
<b>Kullanılan Lamba Akımı, mA</b>	4,0	7,0	9,0	4,0
<b>Dalga Boyu, nm</b>	324,8	232,0	279,5	228,8
<b>Slit Aralığı, nm</b>	0,5	0,2	0,2	0,5

### **6.3 Deneyin Yapılışı**

#### **6.3.1 Havuç atıklarının hazırlanması**

Havuç posası öncelikle 60°C’de 8 saat etüvde kurutuldu ve sonrasında porselen havanda öğütülerek boyutları küçültüldü. Elek ile 50 mesh boyuta getirildi. Hazırlanan 50 mesh boyutundaki havuçlar saf su ile yıkanarak 60°C’de 8 saat etüvde kurutuldu ve modifikasyon işlemine hazır hale getirildi.

#### **6.3.2 Havuç atıklarının modifikasyonu**

Yıkama aşaması sonrasında elde edilen havuç atıklarının modifikasyonu için 20%’lik izopropil alkol çözeltisi, 0,1 M NaOH çözeltisi ve 0,6 M sitrik asit çözeltisi kullanıldı. İlk olarak 10 g havuç için %20’ lik 300 mL IPA çözeltisi hazırlanarak, bu çözelti içerisinde 24 saat bekletildi. Bekletme aşamasından sonra süzülerek, süzüntü saf su ile yıkandı. Sonrasında 60°C’de 8 saat etüvde kurutuldu. İkinci aşamada havuç, 0,1 M 300 mL NaOH çözeltisinde 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra süzüldü ve 60°C’de 8 saat kurutuldu. Kurutulan havuç saf su havuç atıkları nötral olana kadar ile yıkandı ve tekrar 60°C’de 8 saat kurutuldu. Son aşamada kurutulan havuç 0,6 M 250 mL sitrik asit çözeltisi ile 80°C’de ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi ve pH nötral olana kadar havuç atıkları yıkandı ve tekrar 60°C’de 8 saat kurutulularak modifikasyon aşaması sona erdirildi. Okzalik asit modifikasyonu için de IPA ve NaOH çözeltileri ile aynı işlemler yapıldı ve son olarak 0,6 M 250 mL okzalik asit çözeltisi ile 80°C de havuç atıkları muamele

edilip aynı süzme ve kurutma işlemleri uygulandı. Modifikasyon etkisi incelendiğinde sitrik asit ile modifiye edilmiş olan havucun yüzde adsorpsiyon verimi daha yüksek olduğundan dolayı bu aşama sonrasındaki deneyler ve parametreler adsorbent olarak sitrik asit modifiye havuç atıkları kullanılmıştır.

### **6.3.3 Metal iyonlarının modifiye edilmiş havuç atıklarıyla uzaklaştırılması**

Cu(II), Cd(II), Ni(II) ve Mn(II) metal iyonlarının modifiye havuç atıkları ile uzaklaştırılma çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalarda; pH, temas süresi, adsorbent miktarı ve metal iyon konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırıldı. Metal iyon konsantrasyonlarının kantitatif tayininde AAS kullanıldı. Sonuçlar 6.1 eşitliği kullanılarak % adsorpsiyon değeri şeklinde verildi.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = (C_m - C_e) / C_m \times 100 \quad (6.1)$$

$C_m$  = Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  = Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

#### **6.3.3.1 pH etkisi**

Çalışılacak bütün metalleri içeren metal çözeltisi ve adsorbent ikilisi için en uygun olan pH değerini bulmak için adsorpsiyon işlemi 5 farklı pH değerinde yapıldı. Bu pH değerleri 2, 4,5, 6 ve 7'dir. Standart metal çözeltilerinin her birinden 2 ppm konsantrasyon içeren standart çözeltiler hazırlandı. Standart çözeltilerin istenen pH'lara ayarlanması için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanıldı. Modifiye edilmiş havuç posası atıklarının miktarları 0,1 g alınarak pH 2, 4, 5, 6 ve 7 değerlerinde 25 mL standart metal çözeltileri ile çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Çözeltileri, 120 dakika boyunca 450 rpm karıştırma hızında çalkalandı. Örnekler süzülerek, süzüntülerdeki metal iyon konsantrasyonu AAS ile kantitatif olarak analiz edildi.

#### **6.3.3.2 Temas süresinin etkisi**

Uygun pH değeri belirlendikten sonra, belirlenen pH değerinde temas süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelendi. Bu çalışma için modifiye edilmiş havuç posası atıklarından 0,1 er g alınıp, 2 ppm metal standart çözeltilerinde 25 er mL eklenerek, 450 rpm'de 30, 60, 90, 120 ve 180 dakika çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Belirlenen zaman aralıklarında örnekler alındı ve çözeltideki metal

iyon konsantrasyonları AAS ile analiz edildi. Analiz sonucunda maksimum adsorpsiyon için sağlanan minimum süre bulundu.

#### **6.3.3.3 Adsorbent miktarının etkisi**

Metal çözeltileri ve adsorbent için optimum pH ve maksimum adsorpsiyon için gerekli minimum süre belirlendikten sonra, adsorbent miktarı değişiminin, adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelendi. Bu inceleme için hazırlanan metal çözeltilerinin 25 er ml'si 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 ve 1' er g olarak tartılan havuç posası atıkları ile optimum pH ve sürede 450 rpm'de çalkalandı. Örnekler süzülerek, süzüntüdeki metal iyon konsantrasyonu AAS ile analiz edildi. Tayin sonucunda, maksimum adsorpsiyonu sağlayan adsorbent miktarı belirlendi.

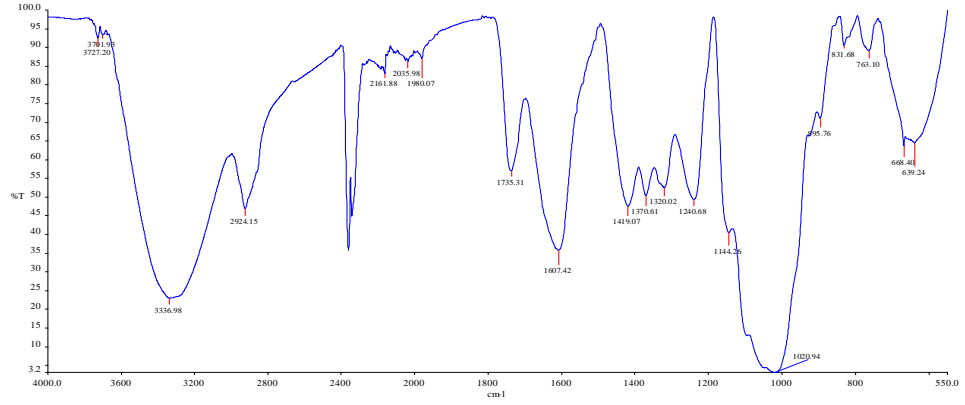
#### **6.3.3.4 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi**

Belirlenen uygun pH değerinde, maksimum adsorpsiyon için gereken temas süresi ve adsorbent miktarında, 1, 5, 10, 15, 20 ve 30 ppm konsantrasyonlarda metalleri ayrı ayrı içeren standart metal çözeltileri hazırlandı ve 450 rpm'de çalkalanarak ayrı ayrı adsorpsiyon özellikleri incelendi. Örnekler süzülerek, süzüntüden sonra çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonları AAS' de analiz edildi. Ayrıca bütün metalleri içeren standart çözeltiler 1, 2, 5, 10, 15, 20 ve 30 ppm konsantrasyonlarda hazırlanarak adsorpsiyon özellikleri aynı işlemlerle incelendi.

## 7.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

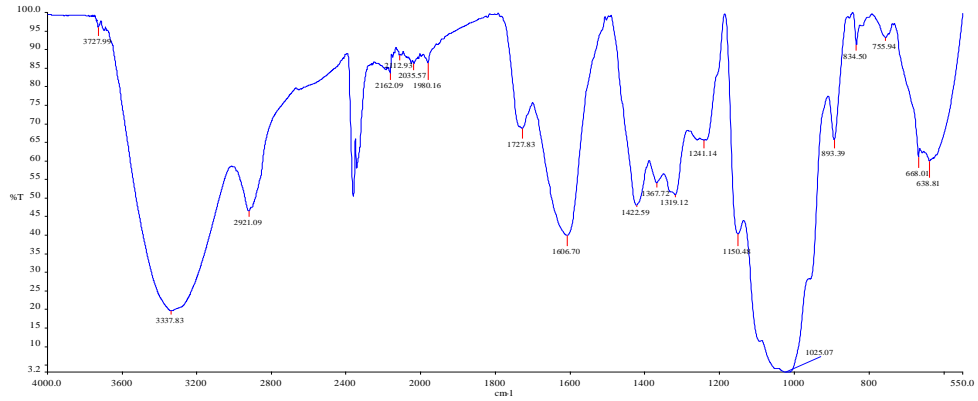
### 7.1 Havuç Atıklarının FTIR Spektrometri ile Analizi

FTIR spektrometri ile ham havuç atıkları, sitrik asit ile modifiye edilmiş havuç atıkları spektrumları alınmış ve karşılaştırılmıştır. Şekil 7.1’ de ham havuç atıkları için FTIR spektrumu gösterilmektedir.



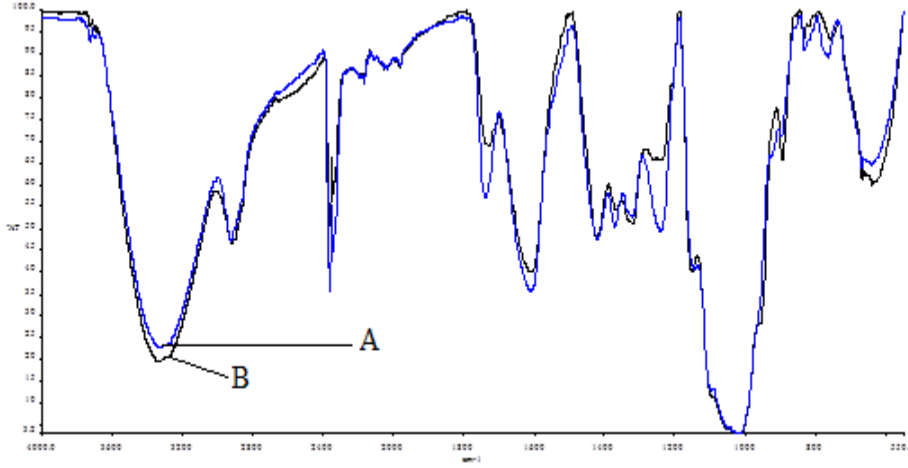
Şekil 7.1: Ham havuç atıklarının FTIR spektrumu.

Şekil 7.2’ de sitrik asit ile modifiye edilmiş havuç atıklarının FTIR spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 7.2: Modifiye havuç atıklarının FTIR spektrumu.

Şekil 7.3’ de iki ayrı spektrum birlikte gösterilmiştir.



**Şekil 7.3:** Ham havuç (A) ve modifiye havuç (B) için FTIR spektrumları

## 7.2 Deneysel Şartların Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada havuç atıkları sitrik asit ile modifiye edildikten sonra, Cu (II), Ni (II), Mn(II) ve Cd(II) metal iyonlarının modifiye edilmiş havuç atıklarına adsorpsiyonuna pH, temas süresi, adsorbent miktarı ve metal konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelendi. Metal iyon konsantrasyonları FAAS’de doğrudan tayin edildi.

### 7.2.1 Modifikasyonun etkisi

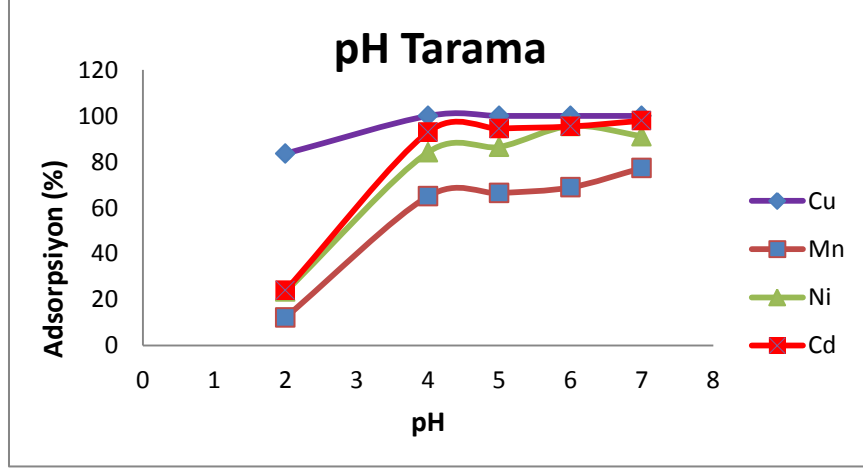
Modifiye edilmiş havuç atıklarının sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırma etkisinin, modifiye olmayan havuç atıklarından daha yüksek olduğu bulundu. Sitrik asit ile ve okzalik asit ile modifiye edilen havuç atıkları karşılaştırıldığında, sitrik asit ile modifiye edilen havuç atıklarının metal tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu görüldü. Çizelge 7.1’ de modifiye edilmiş havuç atıklarının metallerin adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir.

**Çizelge 7.1:** Modifiye edilmiş havuç atıklarının metallerin adsorpsiyonuna etkisi.

Modifikasyon Element	Havuç atıkları	Adsorpsiyon(%)	
		Okzalik asit modifiye havuç atıkları	Sitrik asit modifiye havuç atıkları
Cu	81,8	91,5	99,5
Mn	55,9	47,6	57,0
Ni	63,7	72,5	80,7
Cd	83,8	91,3	92,5

### 7.2.2 pH etkisi

Sitrik asit modifiye havuç atıkları tarafından maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH değerini saptamak için farklı pH' larda çözelti hazırlandı. Şekil 7.4 pH'ın metallerin adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

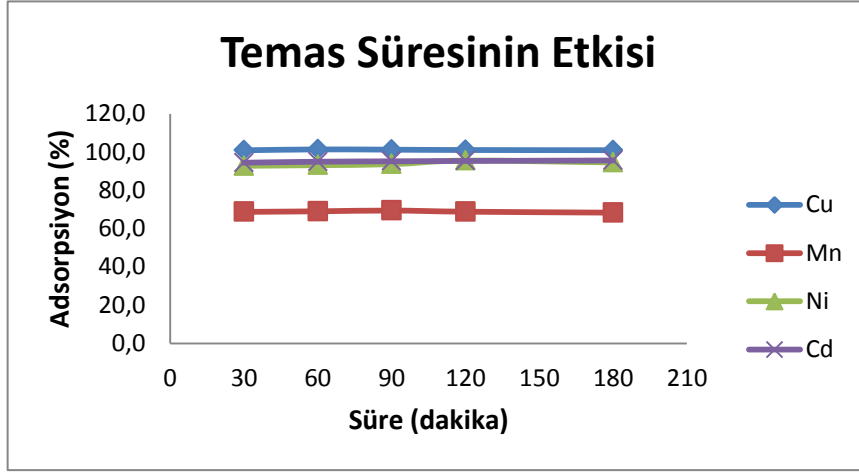


Şekil 7.4: Metal adsorpsiyonuna pH etkisi.(adorban=0,1g; t=2 s; c=2 ppm)

Metallerin, sitrik asit modifiye havuç atıklarına adsorpsiyonunda pH' ın etkisine bakıldığında, pH 2' den pH 5' e kadar adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, pH 5'ten sonra fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Bütün metaller için maksimum adsorpsiyonun görüldüğü pH 5, optimum pH değeri olarak seçildi.

### 7.2.3 Temas süresinin etkisi

Temas süresinin etkisine bakıldığında metal adsorpsiyon yüzdesinin 60. Dakikaya kadar arttığı, sonrasında da fazla değişmediği görülmüştür. Şekil 7.5 metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini göstermektedir.

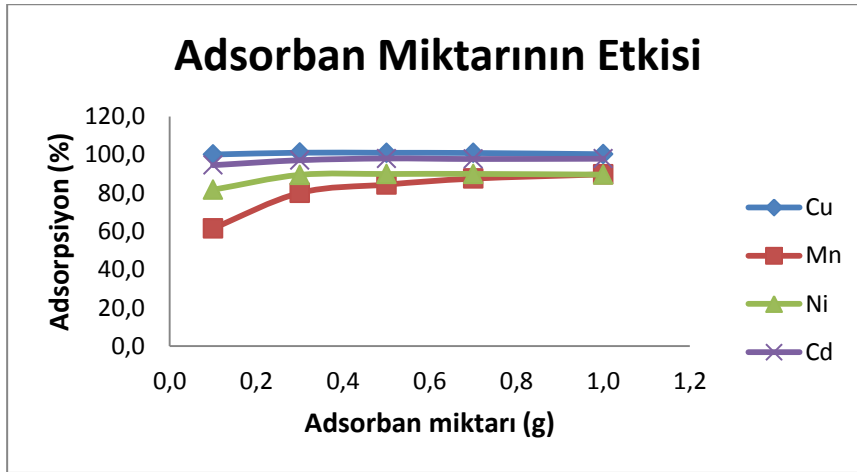


Şekil 7.5: Metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.(pH=5; adsorban= 0,1 g)

Maksimum adsorpsiyon için en uygun süre 60 dakika olarak seçilmiştir.

#### 7.2.4 Adsorbent miktarının etkisi

Adsorbent miktarını optimize etmek için, farklı miktarlardaki havuç atıklarına metal iyonlarının adsorpsiyonu incelendi. Şekil 7.6 metal adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisini göstermektedir.



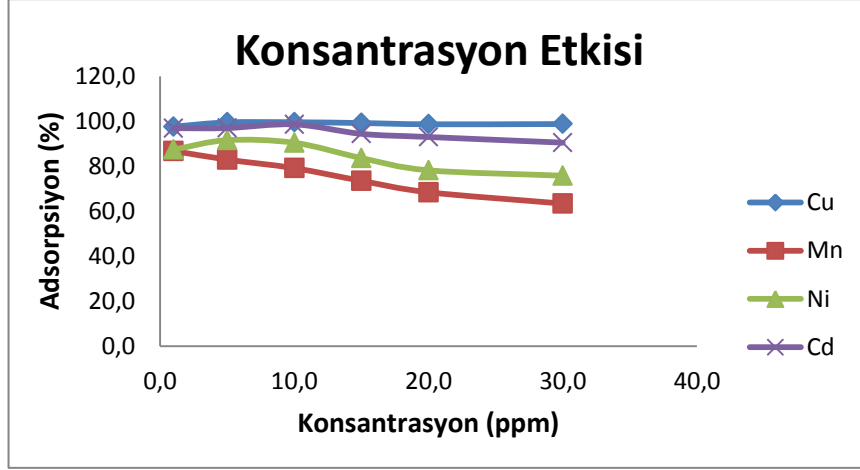
Şekil 7.6: Metal adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi.(pH=5; t=60 dk)

0,1 gram ile 1 gram arasında değişen adsorbent miktarları incelendiğinde, bütün metallerin maksimum adsorpsiyonu için gereken en uygun adsorbent miktarı 0,5 gram olarak belirlendi.

#### 7.2.5 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç metal iyon konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi incelendi. Şekil 7.7' de metal adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir.

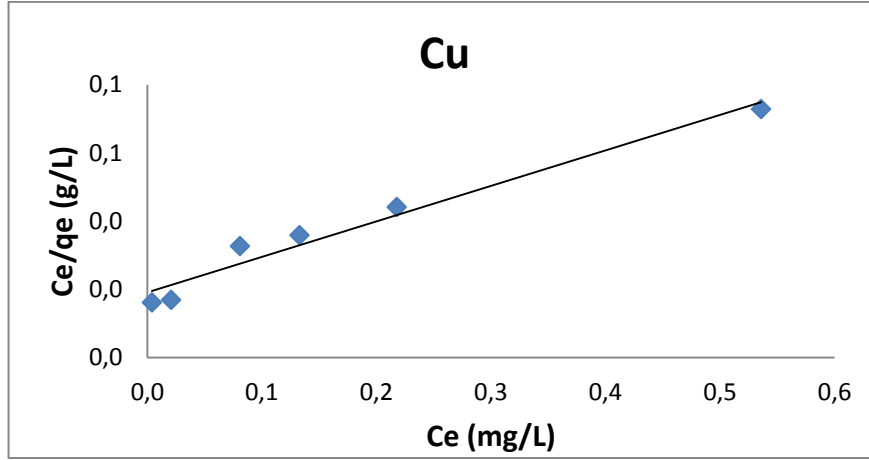




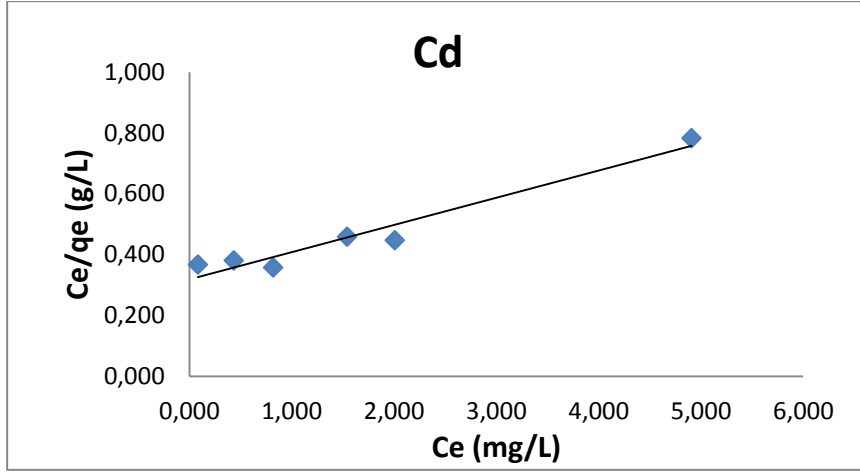
Şekil 7.7: Metal konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi. (adsorban=0,5 g; t=1 s)

### 7.3 İzoterm İncelemeleri

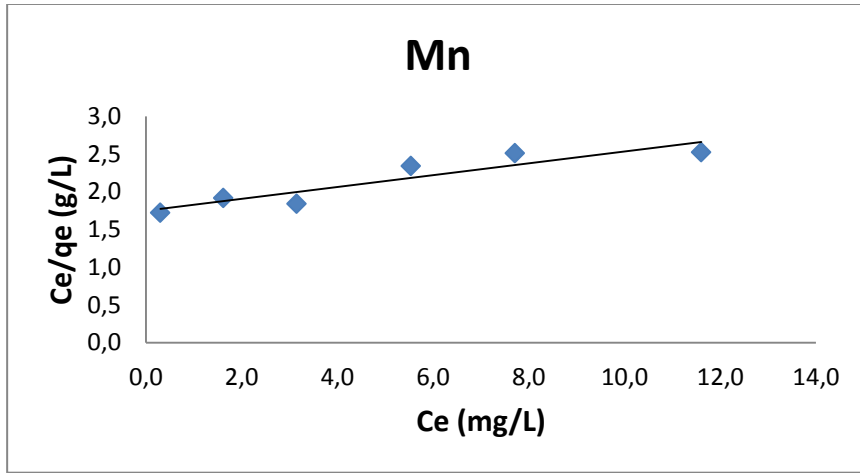
Sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonlarına ait sayısal verilerin kullanılmasıyla elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi aşağıda gösterilmiştir.



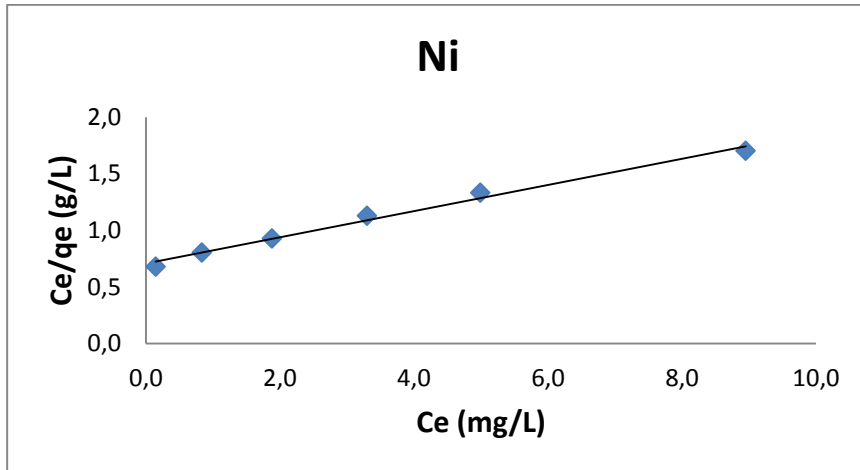
Şekil 7.8: Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi.



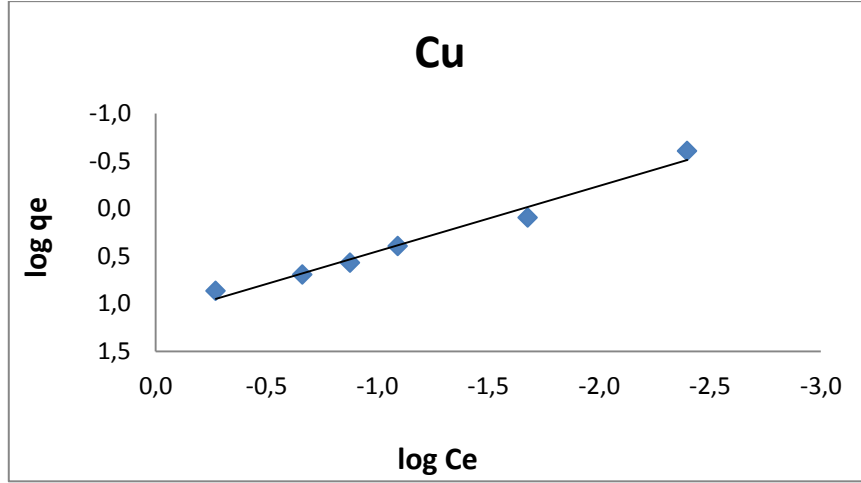
Şekil 7.9: Kadmiyum için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.



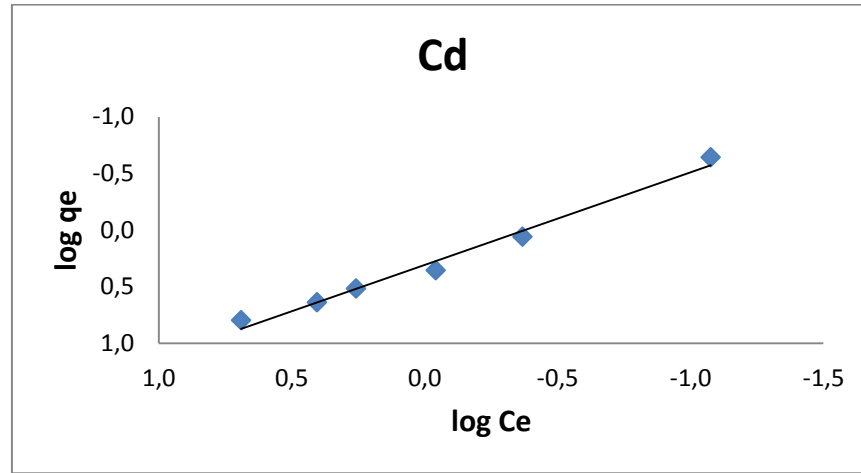
Şekil 7.10: Mangane için Langmuir adsorpsiyon izotermi.



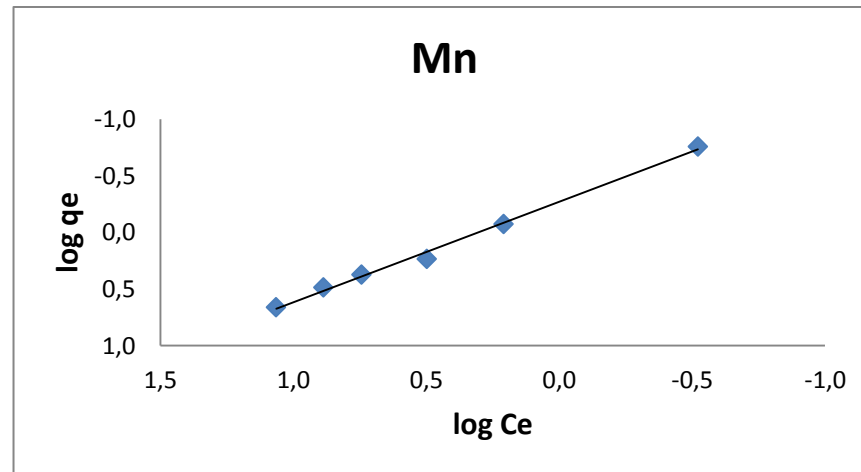
Şekil 7.11: Nikel için Langmuir adsorpsiyon izotermi.



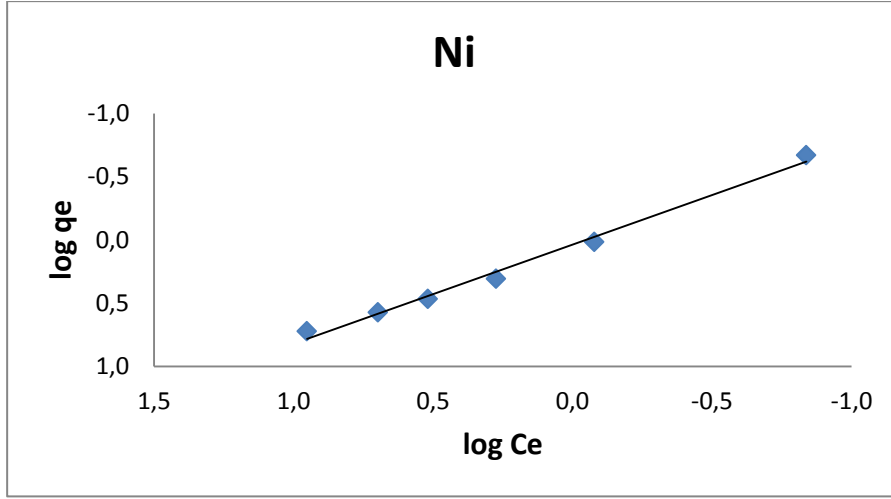
**Şekil 7.12:** Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi.



**Şekil 7.13:** Kadmiyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi.



**Şekil 7.14:** Mangân için Freundlich adsorpsiyon izotermi.



**Şekil 7.15:** Nikel için Freundlich adsorpsiyon izotermi.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanan değerleri çizelge 7.1’ de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.1:** İzoterm sabitleri ve korelasyon sayıları

	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi			
	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$k_F$	$1/n$	$R^2$
Cu	9,61	5,45	0,9655	13,65	0,69	0,9792
Mn	12,74	0,05	0,8493	0,54	0,89	0,9955
Ni	8,67	0,16	0,9896	1,09	0,78	0,9908
Cd	11,06	0,26	0,9792	2,02	0,82	0,9853

Hesaplanan  $b$  değeri, bir adsorpsiyon sisteminin Langmuir izoterm modeline uygun olup olmadığını belirleyen boyutsuz ayırma faktörü (dimensionless separation factor)  $R_L$ ’ nin hesaplanmasında kullanılmıştır. Çizelge 7.2 hesaplanan  $R_L$  değerlerini göstermektedir.

**Çizelge 7.2:** Langmuir denkleminden hesaplanan  $R_L$  değerleri

Başlangıç kons( mg/L)	Cu	Mn	Ni	Cd
1	0,1550	0,9569	0,8598	0,7937
5	0,0354	0,8163	0,5510	0,4348
10	0,0180	0,6897	0,3802	0,2778
15	0,0121	0,5970	0,2903	0,2041
20	0,0091	0,5263	0,2347	0,1613
30	0,0061	0,4255	0,1698	0,1136

Tüm durumlarda  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasındadır, bu da Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II)' in modifiye havuç atıkları ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir.

#### 7.4 Tartışma

Bu çalışmada modifiye havuç atıkları kullanılarak sulu çözeltilerden Cu (II), Ni (II), Mn(II) ve Cd(II) metal iyonlarının uzaklaştırılma çalışması yapıldı. Havuç atıklarının modifikasyonu için IPA, NaOH ve sitrik asit çözeltileri kullanıldı. Öncelikle havuç atıkları IPA çözeltisi içerisinde bekletilerek, sonrasında sırasıyla NaOH ve sitrik asit çözeltileri ile muamele edilerek modifikasyonu gerçekleştirildi. Batch (çalkalama) yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş havuç atıklarının metaller üzerindeki adsorpsiyonu; pH, temas süresi adsorbent miktarı, metal iyon konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak incelendi. Metallerin modifiye havuç atıklarına adsorpsiyonunda pH'ın etkisine bakıldığında pH 2'den pH 5'e kadar adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, pH 5'dan sonra fazla değişmediği görüldü. pH'ın artmasıyla modifiye havuç atıklarının yüzeyindeki yük değişimi, metal iyonları ile yüzey arasındaki etkileşimi artırarak metallerin adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Bütün metaller için maksimum adsorpsiyonun görüldüğü pH 5 optimum pH değeri olarak seçildi. Temas süresinin etkisi incelemek amacıyla modifiye havuç atıklarını metal iyonlarını içeren çözeltiyle 30, 60, 90, 120 ve 180 dakika süre ile çalkalandı. Metal adsorpsiyon yüzdesinin genellikle 60 dakikaya kadar arttığı daha sonra azalıp sonrasında da hemen hemen değişmediği görüldü. Maksimum adsorpsiyon için en uygun süre olarak 60 dakika seçildi.

Adsorbent miktarının metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkisi incelendiğinde adsorbent miktarı arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı görüldü. 0,1 g adsorbent miktarı için pH 5'de Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu sırasıyla % 99,0 , %61,6, % 81,7, %94,5 iken; adsorbent miktarı 0,5 g alındığında metal adsorpsiyonlarının %99,5, %84,4, %89,9 ve %98,0 olduğu bulundu. Adsorbent miktarı arttıkça adsorbentin toplam yüzey alanı artmakta, dolayısıyla metal iyonlarının bağlanma noktalarının sayısı artmaktadır.

Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. Adsorpsiyon çalışmaları ile Freundlich İzoterm modelinin Langmuir izoterm modeline göre daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Cu(II),

Mn(II), Cd(II) ve Ni(II) için izoterm verilerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9.61 mg/g, 12.74 mg/g, 11.06 mg/g and 8.67 mg/g olarak bulunmuştur.

Ham havuç atıklarının IR spektrumlarına bakıldığında  $3336\text{ cm}^{-1}$  de yayvan O-H gerilme bantları ve  $2924\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H gerilme bantları gözlenmiştir. Ayrıca  $1600-1400\text{ cm}^{-1}$  civarında alifatik C=C gerilme titreşimlerine ait bantlar gözlemlenmiştir.  $1370-1144\text{ cm}^{-1}$  civarında C-H eğilme titreşimleri ve  $1020\text{ cm}^{-1}$  de C-O titreşim bantları gözlemlenmiştir. Sitrik asit ile modifiye edilmiş havuçta ise, benzer titreşim bantları gözlenmekle birlikte modifikasyonun gerçekleştiğini ortaya koyan karakterize pikler de gözlemlenmiştir. Sitrik asit yapısına ait karboksilli asit gruplarının havuçtaki -OH gruplarıyla esterleşme tepkimesine girerek  $1727\text{ cm}^{-1}$  de -COOR gerilme bantları oluştuğunu görülmüştür. Modifiye havuçtaki -OH gerilme bantları daha yüksek frekansa kaymıştır. Bu da karbonil gruplarıyla hidrojen bağları oluşturan -OH gerilmelerinden kaynaklanıyor olabilir. Hidrojen bağının etkisi modifikasyonla daha da belirgin hale gelmiştir. Infrared spektrometri ile modifikasyonun gerçekleştiğini gösterebilecek en önemli kanıt bu bantlardır. Gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel metot körüne, geliştirilen yöntem uygulandı. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD)  $N=10$  ve  $3\sigma$  olarak Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) için sırasıyla  $8,2\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $18,3\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $2,8\text{ }\mu\text{g/L}$  ve  $13,7\text{ }\mu\text{g/L}$ 'dir. Tayin sınırı (LOQ) ise  $10\sigma$  alınarak sırasıyla  $27,4\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $61,1\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $9,4\text{ }\mu\text{g/L}$  ve  $45,7\text{ }\mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon özelliklerine bakıldığında modifiye havuç atıklarının sulu çözeltilerden Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Cd(II) metallerinin uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılabilir yeni bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Bakar, C., Baba, A.,** 2009. Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu, I. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir
- [2] **Yangın, S., İşçen, C.F.,** 2013. *Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi*, **12**(46), 131-150.
- [3] **Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.,** 2009, Metallerin Çevresel Etkileri-1, *İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Dergisi*, Sayı:136.
- [4] **Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S.,** 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [5] **Alkemade, C.T.J., Milatz, J.M.V.,** 1955. Double Beam Method of Spectral Selection with Flames, *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **4**, 288-289.
- [6] **Doğan, S.,** 2009. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Saçta Eser Element Tayininde Farklı Örnek Hazırlama Yöntemlerinin Karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [7] **Welz, B., Sperling, M.,** 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim
- [8] **Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.,** 1998. Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [9] **Akman, S.,** 1980. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGC-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [10] **Walsh, A.,** 1955. Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, *Spectrochem. Acta*, **7**, 108-117.
- [11] **Welz, B.,** 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [12] **Gündüz, T.,** 1990. İstrümantal Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [13] **Ebden, L.,** 1982. An Introduction to Atomic Absorption Spectrometry, Self Teaching Approach, London.
- [14] **Lajunen, J.L.H.J.,** 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- [15] **Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Radziuk, B.,** 1997. Use of a Segmented Array Charge Coupled Device Detector for Continium Soruce Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace Atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 617-627
- [16] **Baysal, A.,** 2005. Slurry Tekniği ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [17] **Ege, A.**, 2005. Denizsuyu ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin  $Al(OH)_3$  ile Birlikte Çöktürülerek Ayrılması ve FAAS ile Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] [www.ihmm.org/about-ihmm/what-are-hazardous-materials](http://www.ihmm.org/about-ihmm/what-are-hazardous-materials) Alındığı Tarih: 25.04.2014
- [19] **Brar, S.K.**, 2011. Hazardous Materials: Types, Risks and Control, Nova Science Publishers, 157-186, New York
- [20] [www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm](http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm) Alındığı Tarih: 25.04.2014
- [21] **Yakut, H.**, 2006. Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarıyla Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılmasının Kinetik ve Termodinamiksel Olarak İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [22] [www.lenntech.com/periodic-chart.htm](http://www.lenntech.com/periodic-chart.htm) Alındığı Tarih: 25.04.2014
- [23] **Petrucci, R.H., Harwood W.S., Herring F.G.**, 2008. Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 2, 8.baskıdan çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [24] [www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodik/kullanim3.html](http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodik/kullanim3.html) Alındığı Tarih: 25.04.2014
- [25] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry.**, 2012. Division of Toxicology and Human Health Sciences
- [26] **Attokaran, M.**, 2011. Natural Food Flavors And Colorants, India.
- [27] [www.nkfu.com/havuc-hakinda-bilgi/](http://www.nkfu.com/havuc-hakinda-bilgi/) Alındığı Tarih: 25.04.2014
- [28] **Gopalan, C., Ramasosty, B.V., Balosubramanian, S.C.**, 1991. Nutritive Value of Indian Foods, National Institute of Nutrition, Hyderabad
- [29] **Holland, B., Unwin, J.D., Buss, D.H.**, 1991. Vegetables, Herbs and Spices: Fifth Supplement to Mccance and Widdowson, London.
- [30] **Kalra, C.L., Kulakarni, S.G., Berry, S.K.**, 1987. The Carrot- A most Popular Root Vegetable, *Indian Food Pack*, **41**(6),46-73.
- [31] **Heinonen, M.I.**, 1990. Carotenoids and Provitamin A Activity of Carrot Cultivars, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 609-612.
- [32] **Koley, T.K., et al.**, 2013. Evaluation of Bioactive Properties of Indian Carrot: A chemometric Approach Food Research International.
- [33] **Balcı, B.**, 2007. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (eucalyptus camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [34] **Karakuş, S.**, 2011. Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] **Yıldız, N.**, 2012. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbentlerin Rejenerasyonu, T.C. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbentlerin Rejenerasyonu, 170.
- [36] **Akkuş, B.**, 2007. Atık Suların Arıtımında Uygun Adsorban Seçimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [37] **Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L.**, 1994, Fizikokimya Kitabı, 2, İletişim Fakültesi Basım Evi ve Film Merkezi, İstanbul.
- [38] **Sarıkaya, Y.**, 1997. Fizikokimya Problem Çözümleri, 2. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- [39] **Hoboken, R.T.**, 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley N.J.: Interscience.



- [40] **Sorial, G., Papadimas, P., Suidani, M., Speth, F.**, 2003. Competitive Adsorption of Voc's and BOMOXIC AND ANOXIC ENVIRONMENTS.
- [41] **Abak, H.**, 2008. Sulu Çözümlerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [42] **Mathews, A.P., Weber, W.J.**, 1976. *AIChE Symp. Ser.*, **73**, 91-98.
- [43] **Güzel, F.**, 1991. *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [44] **Brunauer, S.**, 1942. The Adsorption of Gases and Vapors, Oxford University Press, **1**.
- [45] **Attard, G., Bannes, C.**, 1998. Surfaces, Oxford Science Publication, Oxford, England.
- [46] **McKoy, G., Otterburn, M.S., Aga, A.J.**, 1998. Water, Air and Soil Pollution, **24**, 307.
- [47] **Doğan, M.**, 2011. Sulu Ortamda Perlitin Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [48] **House, J.E.**, 1997. Principles of Chemical Kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA.
- [49] **Eslamzadeh, T., Nasernejad, B., Bonakdar Pour, B.**, 2004. Zamani, A., Bygi, E., Removal of Heavy Metals From Aqueous Solutions by Carrot Residues, *Iranian Journal of Science & Technology*, **28**, A1, Iran.
- [50] **Song, S., Saman, N., Johari, K., Mat, H.**, 2013. Removal of Hg(II) from Aqueous Solutions by Adsorption using Raw and Chemically Modified Rice Straw as Novel Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 13092-13101.
- [51] **Güzel, F., Yakut, H., Topal, G.**, 2007. Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from Aqueous Solutions by Black Carrot Residues, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 1275-1287.
- [52] **Shukla, S.R., Pai, R.S., Shendarkar, A.D.**, 2006. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on Modified Coir Fibres, *Separation and Purification Technology*, **47**, 141-147.
- [53] **Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S.**, 2012. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sciences*, **14**, 202, 210.
- [54] **Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., Shao, W.**, 2009. Kinetics and Equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents, *Hydrometallurgy*, **95**, 145-152.
- [55] **Feng, N., Guo, X., Liang, S.**, 2009. Adsorption Study of copper(II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1286-1296.
- [56] **Wang, S., Wei, M., Huang, Y.**, 2013. Biosorption of multifold toxic heavy metal ions from aqueous water onto food residue eggshell membrane functionalized with ammonium thioglycolate, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 4988-4996.
- [57] **Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangar, M.I., Khuhawar M.Y.**, 2008. Banana Peel: A Green and economical sorbent for Cr(III) removal, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, **9**, 20-25.

- [58] **Feng, N., Guo, X., Liang, S.**, 2010. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **20**, 146-152.
- [59] **Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q.**, 2010. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of  $\text{Cu}^{+2}$  from aqueous solutions by  $\text{Mg}^{+2}/\text{K}^{+}$  type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 756-762.
- [60] **Lü, L., Chen, L., Shao, W., Luo, F.**, 2010. Equilibrium and kinetic modeling of Pb(II) Biosorption by a chemically modified orange peel containing Cyanex 272, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 4147-4153.
- [61] **Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B.**, 2013. Kinetics, Equilibrium, and comparison of multistage batch adsorber design models for biosorbents dōşe in metal removal from wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5513-5521.
- [62] **Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C., Thibault, J.F.**, 1998. Improvement of the binding capacity of cations by sugar-beet pulp. 1. Impact of crosslinking treatments on composition, hydration and binding properties, *Carbohydrate Polymers*, **35**, 29-37.
- [63] **Mansour, M.S., Ossman, M.E., Farag, H.A.**, 2011. Removal of Cd(II) ion from wastewater by adsorption onto polyaniline coated saw dust, *Desalination* **272**, 301-305.
- [64] **Schiewer, S., Iqbal, M.**, 2010. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid, *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 899-907.
- [65] **Arslanoğlu, H., Altundoğan, H.S., Tümen, F.**, 2008. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals, *Bioresource Technology*, **99**, 2699-2705.
- [66] **Thirumavalavan, M., Lai, Y., Lee, J.**, 2011. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of fruit peels before and after the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 2249-2255.
- [67] **Wong, K.K., Lee, C.E., Low, K.S., Haron, M.J.**, 2003. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, **50**, 23-28.
- [68] **Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M.**, 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, **99**, 3520-3527.
- [69] **Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S.A.**, 2009. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  removal by mango peel waste, *Journal of hazardous Materials*, **164**, 161-171.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Zeynep KORKUT

**Doğum Yeri ve Tarihi:** 18 Eylül 1989, İstanbul

**E-Posta:** [zynp1809@hotmail.com](mailto:zynp1809@hotmail.com)

**Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Bölümü (2007-2012)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- Korkut, Z., Çalışır, F., Çini, N., Akman, S., ,2013; Use of Carrot Peel to remove heavy metals from aqueous solution, 6. Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, *International Congress*, September 10-14, 2013 Trabzon, Turkey.

